

## Apparatus for detecting carbon monoxide, organic compound, and lower alcohol, and methods of the same

Patent Number: ☐ EP0710835  
Publication date: 1996-05-08  
Inventor(s): KAWATSU SHIGEYUKI (JP)  
Applicant(s):: TOYOTA MOTOR CO LTD (JP)  
Requested Patent: ☐ JP8327590  
Application Number: EP19950117164 19951031  
Priority Number(s): JP19940293808 19941102; JP19950100313 19950331; JP19950269244 19950922  
IPC Classification: G01N27/49  
EC Classification: H01M8/04C2, H01M8/06B2, H01M8/06C  
Equivalents: KR170035, ☐ US5897766

### Abstract

An apparatus or method of the present invention measures carbon monoxide included in a hydrogen-rich reactant gas with high precision, and also measures a lower alcohol or another organic compound included in the reactant gas. A carbon monoxide sensor (1) includes an electrolyte membrane (10), a pair of electrodes (12,14) arranged across the electrolyte membrane (10) to form a sandwich structure, a pair of holders (20,22) for supporting the sandwich structure as well as pair of metal plates (16,18), and an insulating member 24 for connecting the holders (20,22) with each other. A gas flow conduit (28) is joined with one holder (20), and a gaseous fuel is fed to the electrode (12) via the gas flow conduit (28). The electrode (14) supported by the other holder (22) is exposed to the atmosphere. A resistor (34) is connected to detection terminals (20T,22T) of the holders (20,22), and a potential difference between both terminals of the resistor (34) is measured with a voltmeter (32). The voltmeter (32) outputs a signal representing the measured potential difference to an external control system. The control system determines the degree of poisoning and the concentration of carbon monoxide, based on the signal representing the measured

potential difference.



Data supplied from the esp@cenet database - I2

**THIS PAGE BLANK**

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-327590

(43) 公開日 平成8年(1996)12月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 1 N 27/416

H 0 1 M 8/06

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 1 N 27/46

H 0 1 M 8/06

3 7 1 G

G

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数19 F D (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平7-269244

(22) 出願日 平成7年(1995)9月22日

(31) 優先権主張番号 特願平6-293808

(32) 優先日 平6(1994)11月2日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-100313

(32) 優先日 平7(1995)3月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 河津 成之

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

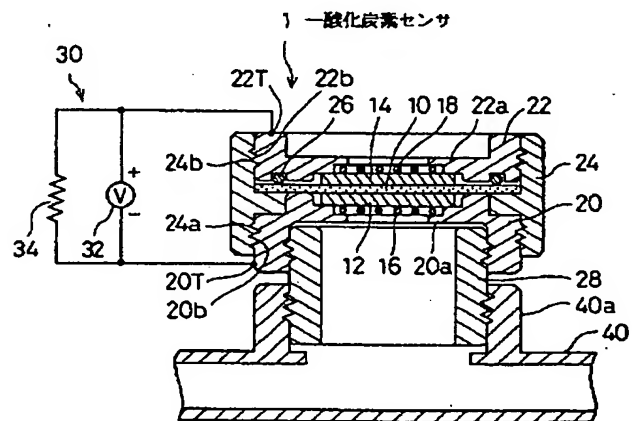
(74) 代理人 弁理士 五十嵐 孝雄 (外3名)

(54) 【発明の名称】 一酸化炭素検出装置、有機化合物検出装置および低級アルコール検出装置

## (57) 【要約】

【課題】 多量に水素を含む被検出ガス中の一酸化炭素を高精度で検出可能とする。また上記被検出ガス中の低級アルコール等の有機化合物を検出可能とする。

【解決手段】 一酸化炭素センサ1は、電解質膜10と、電解質膜10を両側から挟んでサンドイッチ構造とする2枚の電極12、14と、このサンドイッチ構造を金属板16、18と共に保持する2個のホルダ20、22と、両ホルダを連結する絶縁性部材24とを備える。一方側のホルダ20にはガス流入通路28が設けられ、被検出ガスが電極12に供給される。他方側のホルダ22は大気開放された状態となっている。さらに、両ホルダ20、22に設けられた検出端子20T、22T間に抵抗器34が設けられており、抵抗器34の端子間の電位差を電圧計32で検出している。電圧計32の信号は外部の制御系統に出力される。この電位差を検出することで、被毒の程度、ひいてはCOの量が検出される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素ガスを含有する被検出ガス中の一酸化炭素を検出する一酸化炭素検出装置であって、  
電解質膜と、  
触媒を担持しつつ前記電解質膜を挟持する 2 つの電極と、  
該 2 つの電極のうちの一方の電極に前記被検出ガスを供給する被検出ガス供給通路と、  
前記 2 つの電極のうちの他方の電極に酸素を含有する酸化ガスを供給する酸化ガス供給通路と、  
前記 2 つの電極間へ所定の負荷を接続した状態で、該 2 つの電極間の電位差を検出する電位差検出手段とを備えた一酸化炭素検出装置。

【請求項 2】 請求項 1 記載の一酸化炭素検出装置であって、  
前記酸化ガス供給通路は、  
前記他方の電極を大気に開放する大気開放口を備えた一酸化炭素検出装置。

【請求項 3】 請求項 1 記載の一酸化炭素検出装置であって、  
前記被検出ガス供給通路と大気とを連通させる連通路と、  
該連通路に設けられ、前記被検出ガス供給通路内の圧力が所定の圧力以上となったときに開状態となる弁体とを備えた一酸化炭素検出装置。

【請求項 4】 請求項 3 記載の一酸化炭素検出装置であって、  
前記弁体の開状態を直接もしくは間接的に検知する開弁状態検知手段を備えた一酸化炭素検出装置。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 いずれか記載の一酸化炭素検出装置であって、  
前記一方の電極の温度を調整する温度調整手段を備えた一酸化炭素検出装置。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 4 いずれか記載の一酸化炭素検出装置であって、  
前記一方の電極の温度を予め定めた所定温度以上の高温に制御することにより、前記電極の触媒に吸着した一酸化炭素を脱離させる高温制御手段を備えた一酸化炭素検出装置。

【請求項 7】 請求項 1 ないし 6 いずれか記載の一酸化炭素検出装置であって、  
前記電位差検出手段により検出された電位差に基づいて前記被検出ガス中の一酸化炭素の濃度を演算する濃度演算手段を備えた一酸化炭素検出装置。

【請求項 8】 請求項 1 ないし 6 いずれか記載の一酸化炭素検出装置であって、  
前記電位差検出手段により検出された電位差が所定値以下になったとき、前記被検出ガス中に一酸化炭素が所定濃度以上存在すると判定する判定手段を備えた一酸化炭素検出装置。

【請求項 9】 水素ガスを含有する被検出ガス中の有機化合物を検出する有機化合物検出装置であって、  
電解質膜と、  
触媒を担持しつつ前記電解質膜を挟持する 2 つの電極と、  
該 2 つの電極のうちの一方の電極に前記被検出ガスを供給する被検出ガス供給通路と、  
前記 2 つの電極のうちの他方の電極に酸素を含有する酸化ガスを供給する酸化ガス供給通路と、  
前記 2 つの電極間の電位差を検出する電位差検出手段とを備えた有機化合物検出装置。

【請求項 10】 請求項 9 記載の有機化合物検出装置であって、  
前記酸化ガス供給通路は、  
前記他方の電極を大気に開放する大気開放口を備えた有機化合物検出装置。

【請求項 11】 請求項 9 記載の有機化合物検出装置であって、  
前記被検出ガス供給通路と大気とを連通させる連通路と、  
該連通路に設けられ、前記被検出ガス供給通路内の圧力が所定の圧力以上となったときに開状態となる弁体とを備えた有機化合物検出装置。

【請求項 12】 請求項 11 記載の有機化合物検出装置であって、  
前記弁体の開状態を直接または間接的に検知する開弁状態検知手段を備えた有機化合物検出装置。

【請求項 13】 請求項 9 ないし 12 いずれか記載の有機化合物検出装置であって、  
前記一方の電極の温度を調整する温度調整手段を備えた有機化合物検出装置。

【請求項 14】 請求項 9 記載の有機化合物検出装置であって、  
前記 2 つの電極間への所定の負荷の接続と、該 2 つの電極間からの該所定の負荷の遮断とを切り換える負荷切換手段と、  
該負荷切換手段により前記 2 つの電極間へ前記所定の負荷が接続された状態のとき、前記電位差検出手段により検出された電位差に基づいて前記被検出ガス中の一酸化炭素の濃度を演算する一酸化炭素濃度演算手段と、  
前記負荷切換手段により前記 2 つの電極間から前記所定の負荷が遮断された状態のとき、前記電位差検出手段により検出された電位差に基づいて前記被検出ガス中の有機化合物の濃度を演算する有機化合物濃度演算手段とを備えた有機化合物検出装置。

【請求項 15】 請求項 9 ないし 13 いずれか記載の有機化合物検出装置であって、  
前記電位差検出手段により検出された電位差に基づいて前記被検出ガス中の有機化合物の濃度を演算する濃度演算手段を備えた有機化合物検出装置。

【請求項 16】 請求項 9 ないし 13 いずれか記載の有機化合物検出装置であって、前記電位差検出手段により検出された電位差が所定値以下になったとき、前記被検出ガス中に有機化合物が所定濃度以上存在すると判定する判定手段を備えた有機化合物検出装置。

【請求項 17】 水素ガスを含有する被検出ガス中の有機化合物を検出する有機化合物検出装置であって、電解質膜と、触媒を担持しつつ前記電解質膜を挟持する 2 つの電極とからなる単位を複数積層してなる積層体と、

前記積層体の各単位の 2 つの電極のうちの一方の電極に前記被検出ガスを供給する被検出ガス供給通路と、前記積層体の各単位の 2 つの電極のうちの他方の電極に酸素を含有する酸化ガスを供給する酸化ガス供給通路と、

前記積層体の両積層端の電極間の電位差を検出する電位差検出手段とを備えた有機化合物検出装置。

【請求項 18】 請求項 17 記載の有機化合物検出装置であって、

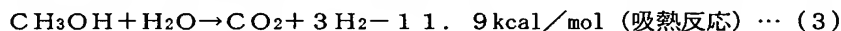
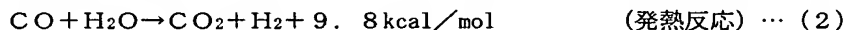
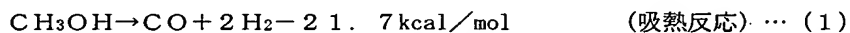
前記積層体は、単電池を複数積層してなる燃料電池であり、

さらに、

前記燃料電池と該燃料電池に接続される負荷との接続を所定時間遮断する遮断手段と、

前記遮断手段により前記燃料電池と前記負荷とが遮断される前記所定時間に、前記電位差検出手段により検出された電位差に基づいて前記被検出ガス中の有機化合物の濃度を演算する濃度演算手段とを備えた有機化合物検出装置。

【請求項 19】 水素ガスを含有する被検出ガス中の低級アルコールを検出する低級アルコール検出装置であって、



【0006】式 (1) の反応で生ずる一酸化炭素 (CO) は、続く式 (2) の反応により二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) に変化することから、改質反応自体を示す式 (3) の反応には現われてこない。しかし、温度、圧力等の反応条件によっては、必ずしも式 (1) と式 (2) とが同じように反応が進むわけではないことから、結果として式 (1) の反応で生じた CO が残ってしまう。この CO は、燃料極側の電極触媒である白金または白金を含む合金に吸着して、白金の触媒としての機能を停止させる、いわゆる触媒の被毒状態を発生させる。このため、この種の燃料電池の発電装置では、改質器からのガス中の一酸化炭素を許容できる構成とする必要がある。

【0007】こうした背景のもと、燃料電池の発電装置には、燃料電池に供給する燃料ガス中の一酸化炭素の濃

電解質膜と、

触媒を担持しつつ前記電解質膜を挟持する 2 つの電極と、

該 2 つの電極のうちの一方の電極に前記被検出ガスを供給する被検出ガス供給通路と、

前記 2 つの電極のうちの他方の電極に酸素を含有する酸化ガスを供給する酸化ガス供給通路と、

前記 2 つの電極間の電位差を検出する電位差検出手段とを備えた低級アルコール検出装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、水素ガスを含有する被検出ガス中の一酸化炭素を検出する一酸化炭素検出装置と、上記被検出ガス中の有機化合物を検出する有機化合物検出装置と、上記被検出ガス中の低級アルコールを検出する低級アルコール検出装置に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来の一酸化炭素検出装置から説明する。

【0003】一般に、燃料の有しているエネルギーを直接電気的エネルギーに変換する装置として燃料電池が知られている。燃料電池は、通常、電解質を挟んで対の電極を配置するとともに、一方の電極の表面に水素の反応ガス (燃料ガス) を接触させ、また他方の電極の表面に酸素を含有する酸化ガスを接触させ、このとき起こる電気化学反応を利用して、電極間から電気エネルギーを取り出すようにしている。

【0004】この燃料電池に供給する燃料ガスは、一般に改質器により生成される。改質器により行なわれるメタノールの水蒸気改質は、次のような化学反応により成り立っている。

【0005】

度を検出したいといった要求があり、従来より、種々の一酸化炭素センサが提案されていた。

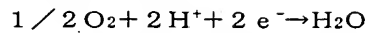
【0008】その一酸化炭素センサの代表的なものとして、定電位電解式のものが知られている。この定電位電解式の一酸化炭素センサは、溶液中の電気化学分析に用いられていた定電位電解法を利用したものである。図 20 にこのセンサの構造を示した。この図に示すように、このセンサは、照合電極 P1、対極 P2 および作用電極 P3 の 3 つの電極を備えている。

【0009】これら電極 P1、P2、P3 は、電解液相と気体相に接触しており、作用電極 P3 に一酸化炭素が接すると、

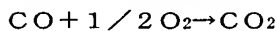


のアノード反応が起こる。また空気中の酸素と接してい

る対極P2では、



のカソード反応が起こり、全反応としては、



となる。この一酸化炭素の酸化反応電流を電流検出器P4で検出することにより、一酸化炭素の濃度を測定することができる。

【0010】しかしながら、上記従来の一酸化炭素センサは、空気中の一酸化炭素濃度を検出する目的では、検出精度も高く優れているが、その測定原理の都合上、水素の影響を受けるために、燃料ガスのように、極めて多量の水素中にごくわずかの一酸化炭素が含まれている場合には、検出精度が悪くほとんど使いものにならないといった問題があった。実際、水素に対する検出感度は、一酸化炭素の検出感度に比べて1/80と低いが、燃料電池に供給する燃料ガスには、極めて多量の水素が含まれていることから、その水素を十二分に検出することになり、センサの検出結果は水素と一酸化炭素とを同時に検出したものとなり、検出精度が悪化していた。

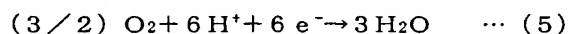
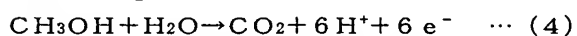
【0011】なお、他の一酸化炭素センサとしては、接触燃焼式のもの知られているが、このセンサも、上記定電位式のものと同様に、空気中の一酸化炭素を検出することを前提としていて、燃料ガスのように極めて多量の水素中にごくわずかの一酸化炭素が含まれている場合には、検出精度が悪化した。

【0012】この発明の一酸化炭素検出装置は、水素ガスを含有する被検出ガス中の一酸化炭素を高精度に検出することを目的としている。

【0013】従来の有機化合物検出装置および低級アルコール検出装置について次に説明する。

【0014】両検出装置に該当するメタノール検出装置として、ガソリン中のメタノールを検出するもの（実公平3-48533号公報等）が知られている。この装置は、イオン交換膜と、このイオン交換膜を挟持する2つの電極とを備え、一方の電極にはガソリンを、他方の電極には10重量%の硫酸水溶液からなる電解液を導入する電池として構成されている。電極反応としては、次式  
(4) および (5) に示すように、ガソリン側の電極では、ガソリン中のメタノールと水とにより二酸化炭素と水素イオンと電子とを生成する反応が行なわれ、電解液側の電極では、イオン交換膜を透過した水素イオンと電解液中の酸素と電子とにより水を生成する反応が行なわれる。こうした電気化学反応による両電極間に生じる起電力は、ガソリン中のメタノールの濃度が高くなるにつれて大きくなる。したがって、この装置では、両電極間に生じる起電力に基づいてガソリン中のメタノールの濃度を検出する。

【0015】



【0016】しかしながら、こうした従来のメタノール検出装置は、ガソリン中、すなわち液体中に含まれるメタノールを検出するものであるため、気体中、特に水素リッチガスに含まれるメタノールを検出することができないという問題があった。水素リッチガスに含まれるメタノールを検出する技術は、メタノールと水とを反応させて水素リッチガスを生成するいわゆるメタノール改質器の効率のよい運転の問題として、またメタノール改質器により生成される水素リッチガスを燃料とする機関、例えば燃料電池の効率の良い運転の問題として取り上げられる。

【0017】上記問題は、メタノール検出装置に限ったものではなく、改質器の原料をメタノールに換えて石油等にした場合、メタノール以外の低級アルコールを検出する低級アルコール検出装置、あるいは有機化合物を検出する有機化合物検出装置にも発生する。

【0018】本発明の有機化合物検出装置は、こうした問題を解決し、水素リッチガスに含まれる有機化合物を検出することを目的とし、また、本発明の低級アルコール検出装置は、水素リッチガスに含まれる低級アルコールを検出することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】前述した課題の少なくとも一部を解決するための手段として、以下に示す構成をとった。

【0020】即ち、第1の発明の一酸化炭素検出装置は、水素ガスを含有する被検出ガス中の一酸化炭素を検出する一酸化炭素検出装置であって、電解質膜と、触媒を担持しつつ前記電解質膜を挟持する2つの電極と、該2つの電極のうちの一方の電極に前記被検出ガスを供給する被検出ガス供給通路と、前記2つの電極のうちの他方の電極に酸素を含有する酸化ガスを供給する酸化ガス供給通路と、前記2つの電極間へ所定の負荷を接続した状態で、該2つの電極間の電位差を検出する電位差検出手段とを備えたことを、その要旨としている。

【0021】この構成の一酸化炭素検出装置は、燃料電池における化学エネルギーから電気エネルギーへの変換の原理を利用したものである。2つの電極の内の一方の電極に被検出ガスが被検出ガス供給通路により導かれ、他方の電極に酸化ガスが酸化ガス供給通路により導かれると、その被検出ガスの有している化学エネルギーは電気化学反応により電気エネルギーに変換されて、電解質膜を介して2つの電極間に起電力（電位差）が生ずる。この一酸化炭素検出装置は、2つの電極間へ所定の負荷を接続することで、上記電気化学反応が連続的に行なわれるようにして、その上で、電位差検出手段により、2つの電極間の電位差を検出する。この電位差は、燃料電池と同様に、一酸化炭素による触媒の被毒を受けて低下することから、この電位差を検出することによる被毒の程度、ひいては一酸化炭素の量を検出することができる。

【0022】しかも、こうして検出された一酸化炭素は、水素の影響を受けるものではないことから、燃料電池に供給する燃料ガスのように、極めて多量の水素中にごくわずかの一酸化炭素が含まれている被検出ガスであっても、高精度で一酸化炭素濃度を検出することができる。

【0023】上記構成の一酸化炭素検出装置において、酸化ガス供給通路は、前記他方の電極を大気に開放する大気開放口を備えたものであることが好ましい。

【0024】この構成によれば、2つの電極の内の他方の電極が、大気開放口により大気に開放されていることから、その他方の電極側には特別な酸化ガス供給通路を設ける必要がない。このため、一酸化炭素検出装置の構成をコンパクトなものにすることができる。なお、電極間には極めて微小な電流しか流れていないことから、電極に次々と酸化ガスを供給する必要がないことから、大気開放で十分である。

【0025】また、第1の発明の一酸化炭素検出装置において、前記被検出ガス供給通路と大気とを連通させる連通路と、該連通路に設けられ、前記被検出ガス供給通路内の圧力が所定の圧力以上となったときに開状態となる弁体とを備えた構成とすることが好ましい。

【0026】この構成によれば、被検出ガス供給通路内の圧力が所定の圧力以上となると、連通路に設けた弁体が開状態となり、連通路により被検出ガス供給通路と大気とが連通する。この結果、連通路を介してその高圧のガスは大気に抜ける。従って、被検出ガス供給通路内のガス圧力の異常上昇を防止することができる。

【0027】さらに、上記構成の一酸化炭素検出装置において、弁体の開状態を直接もしくは間接的に検知する開弁状態検知手段を備えた構成としてもよい。

【0028】この構成によれば、弁体の開状態が、開弁状態検知手段により直接もしくは間接的に検知される。この結果、被検出ガスの圧力を大気に抜いた上記動作を知ることができる。従って、そのガス圧の上昇に対する素早い対応が可能となる。

【0029】第1の発明の一酸化炭素検出装置において、前記一方の電極の温度を調整する温度調整手段を備えた構成としてもよい。

【0030】この構成によれば、被検出ガスが導かれる電極の温度を、温度調整手段により調整することにより、一酸化炭素の検知感度を調整することが可能となる。第1の発明の一酸化炭素センサは、その性質上一酸化炭素濃度の検知範囲が制限されているが、その温度を調整することにより、触媒が被毒されない特性を高めることができることから、一酸化炭素濃度の検知範囲を変更することができる。

【0031】第1の発明の一酸化炭素検出装置において、前記一方の電極の温度を予め定めた所定温度以上の高温に制御することにより、前記電極の触媒に吸着し

た一酸化炭素を脱離させる高温制御手段を備えた構成としてもよい。

【0032】この構成によれば、被検出ガスが導かれる前記一方の電極の温度を予め定めた所定温度以上の高温に、高温制御手段により制御することにより、その電極の触媒に吸着した一酸化炭素を脱離させることができる。一般に、被検出ガスに接する電極面の触媒は高い濃度（予想を越える高い濃度）の一酸化炭素の影響により、触媒機能を低下させ、それ以後、一酸化炭素検出装置としての機能を十分に発揮しなくなる。この一酸化炭素検出装置では、その電極の温度を所定温度以上の高温に制御することで、その触媒に吸着した一酸化炭素を脱離させることができ、触媒機能の回復が図られる。従って、一酸化炭素検出の機能低下を防止することができる。

【0033】第1の発明の一酸化炭素検出装置において、前記電位差検出手段により検出された電位差に基づいて前記被検出ガス中の一酸化炭素の濃度を演算する濃度演算手段を備えた構成とすることが好ましい。

【0034】この構成によれば、電位差検出手段により検出された電位差に基づいて前記被検出ガス中の一酸化炭素の濃度を、濃度演算手段により演算する。従って、被検出ガス中の一酸化炭素の濃度を検出することができる。

【0035】第1の発明の一酸化炭素検出装置において、前記電位差検出手段により検出された電位差が所定値以下になったとき、前記被検出ガス中に一酸化炭素が所定濃度以上存在すると判定する判定手段を備えた構成としてもよい。

【0036】この構成によれば、電位差検出手段により検出された電位差が所定値以下になったとき、前記被検出ガス中に一酸化炭素が所定濃度以上存在すると判定手段により判定する。従って、被検出ガス中に一酸化炭素が所定濃度以上存在することを検出することができる。

【0037】第2の発明の有機化合物検出装置は、水素ガスを含有する被検出ガス中の有機化合物を検出する有機化合物検出装置であって、電解質膜と、触媒を担持しつつ前記電解質膜を挟持する2つの電極と、該2つの電極のうちの一方の電極に前記被検出ガスを供給する被検出ガス供給通路と、前記2つの電極のうちの他方の電極に酸素を含有する酸化ガスを供給する酸化ガス供給通路と、前記2つの電極間の電位差を検出する電位差検出手段とを備えたことを、その要旨としている。

【0038】この構成の有機化合物検出装置は、2つの電極の内の一方の電極に被検出ガスが被検出ガス供給通路により導かれ、他方の電極に酸化ガスが酸化ガス供給通路により導かれると、電解質膜を介して2つの電極間に電位差が生じるが、被検出ガスに有機化合物が存在するとこの電極間の電位差を小さくするので、この電位差を検出することで、被検出ガス中の有機化合物を検出す



ることができる。この結果、この有機化合物検出装置は、燃料電池に供給する燃料ガスのように、極めて多量の水素中にごくわずかの有機化合物が含まれている被検出ガスに用いることができる。

【0039】上記の構成の有機化合物検出装置において、酸化ガス供給通路は、前記他方の電極を大気に開放する大気開放口を備えたものであることが好ましい。

【0040】この構成によれば、2つの電極の内の他方の電極が、大気開放口により大気に開放されていることから、その他方の電極側には特別な酸化ガス供給通路を設ける必要がない。このため、有機化合物検出装置の構成をコンパクトなものにすることができる。なお、電極間には極めて微小な電流しか流れていないことから、電極に次々と酸化ガスを供給する必要がないことから、大気開放で十分である。

【0041】また、第2の発明の有機化合物検出装置において、前記被検出ガス供給通路と大気とを連通させる連通路と、該連通路に設けられ、前記被検出ガス供給通路内の圧力が所定の圧力以上となったときに開状態となる弁体とを備えた構成とすることが好ましい。

【0042】この構成によれば、被検出ガス供給通路内の圧力が所定の圧力以上となると、連通路に設けた弁体が開状態となり、連通路により被検出ガス供給通路と大気とが連通する。この結果、連通路を介してその高圧のガスは大気に抜ける。従って、被検出ガス供給通路内のガス圧力の異常上昇を防止することができる。

【0043】さらに、上記構成の有機化合物検出装置において、弁体の開状態を直接もしくは間接的に検知する開弁状態検知手段を備えた構成としてもよい。

【0044】この構成によれば、弁体の開状態が、開弁状態検知手段により直接もしくは間接的に検知される。この結果、被検出ガスの圧力を大気に抜いた上記動作を知ることができる。従って、そのガス圧の上昇に対する素早い対応が可能となる。

【0045】第2の発明の有機化合物検出装置において、前記一方の電極の温度を調整する温度調整手段を備えた構成としてもよい。

【0046】この構成によれば、被検出ガスが導かれる電極の温度を、温度調整手段により調整することにより、有機化合物の検知感度を調整することができる。この結果、検知感度の高い温度とすることができるので、検出精度を高めることができる。

【0047】第2の発明の有機化合物検出装置において、前記2つの電極間への所定の負荷の接続と、該2つの電極間からの該所定の負荷の遮断とを切り換える負荷切換手段と、該負荷切換手段により前記2つの電極間へ前記所定の負荷が接続された状態のとき、前記電位差検出手段により検出された電位差に基づいて前記被検出ガス中の一酸化炭素の濃度を演算する一酸化炭素濃度演算手段と、前記負荷切換手段により前記2つの電極間から

前記所定の負荷が遮断された状態のとき、前記電位差検出手段により検出された電位差に基づいて前記被検出ガス中の有機化合物の濃度を演算する有機化合物濃度演算手段とを備えた構成としてもよい。

【0048】この構成によれば、負荷切換手段が、前記2つの電極間への所定の負荷の接続と、この2つの電極間からの所定の負荷の遮断とを切り換える。一酸化炭素濃度演算手段は、負荷切換手段により前記2つの電極間へ所定の負荷が接続された状態のとき、電位差検出手段により検出された電位差に基づいて被検出ガス中の一酸化炭素の濃度を演算し、有機化合物演算手段は、負荷切換手段により前記2つの電極間から所定の負荷が遮断された状態のとき、電位差検出手段により検出された電位差に基づいて被検出ガス中の有機化合物の濃度を演算する。従って、2つの電極間への所定の負荷の接続と、この2つの電極間からの所定の負荷の遮断とを切り換えることにより同一の構成で水素を含有する被検出ガス中の一酸化炭素の濃度も検出することができる。もとより、被検出ガス中の有機化合物の濃度も検出することができる。

【0049】前述した第2の発明の有機化合物検出装置の各態様において、前記電位差検出手段により検出された電位差に基づいて前記被検出ガス中の有機化合物の濃度を演算する濃度演算手段を備えた構成とすることが好ましい。

【0050】この構成によれば、電位差検出手段により検出された電位差に基づいて前記被検出ガス中の有機化合物の濃度を、濃度演算手段により演算する。従って、被検出ガス中の有機化合物の濃度を検出することができる。

【0051】また、第2の発明の有機化合物検出装置の各態様において、前記電位差検出手段により検出された電位差が所定値以下になったとき、前記被検出ガス中に有機化合物が所定濃度以上存在すると判定する判定手段を備えた構成としてもよい。

【0052】この構成によれば、電位差検出手段により検出された電位差が所定値以下になったとき、前記被検出ガス中に有機化合物が所定濃度以上存在すると判定手段により判定する。従って、被検出ガス中に有機化合物が所定濃度以上存在することを検出することができる。

【0053】第3の発明の有機化合物検出装置は、水素ガスを含有する被検出ガス中の有機化合物を検出する有機化合物検出装置であって、電解質膜と、触媒を担持しつつ前記電解質膜を挟持する2つの電極とからなる単位を複数積層してなる積層体と、前記積層体の各単位の2つの電極のうち一方の電極に前記被検出ガスを供給する被検出ガス供給通路と、前記積層体の各単位の2つの電極のうちの他方の電極に酸素を含有する酸化ガスを供給する酸化ガス供給通路と、前記積層体の両積層端の電極間の電位差を検出する電位差検出手段とを備えたこと



を、その要旨としている。

【0054】この構成によれば、積層体の各単位の2つの電極のうち一方の電極に被検出ガスが被検出ガス供給通路により導かれ、他方の電極に酸化ガスが酸化ガス供給通路により導かれると、積層体の両積層端の電極間に電位差が生ずる。この電位差を電位差検出手段により検出することにより、被検出ガス中の有機化合物を検出することができる。

【0055】第3の発明の有機化合物検出装置において、前記積層体は、単電池を複数積層してなる燃料電池であり、さらに、前記燃料電池と該燃料電池に接続される負荷との接続を所定時間遮断する遮断手段と、前記遮断手段により前記燃料電池と前記負荷とが遮断される前記所定時間に、前記電位差検出手段により検出された電位差に基づいて前記被検出ガス中の有機化合物の濃度を演算する濃度演算手段とを備えた構成としてもよい。

【0056】この構成によれば、遮断手段により燃料電池と負荷との接続が遮断される所定時間に、電位差検出手段により検出された電位差に基づいて被検出ガス中のメタノールが検出される。従って、水素を含有する燃料ガスを燃料として発電する燃料電池本体を用いて、被検出ガスである燃料ガス中のメタノールを検出することができる。なお、遮断手段により燃料電池に接続される負荷を所定時間遮断するが、遮断する時間は、無負荷状態での電極間の電位差を検出するのに数msecないし10数msec程度なので、負荷がモータのような駆動機器であれば、この遮断により駆動機器が停止することはない。

【0057】第4の発明の低級アルコール検出装置は、水素ガスを含有する被検出ガス中の低級アルコールを検出する低級アルコール検出装置であって、電解質膜と、触媒を担持しつつ前記電解質膜を挟持する2つの電極と、該2つの電極のうち一方の電極に前記被検出ガスを供給する被検出ガス供給通路と、前記2つの電極のうち他方の電極に酸素を含有する酸化ガスを供給する酸化ガス供給通路と、前記2つの電極間の電位差を検出する電位差検出手段とを備えたことを、その要旨としている。

【0058】この構成の低級アルコール検出装置は、2つの電極の内一方の電極に被検出ガスが被検出ガス供給通路により導かれ、他方の電極に酸化ガスが酸化ガス供給通路により導かれると、電解質膜を介して2つの電極間に電位差が生じるが、被検出ガスに有機化合物が存在するとこの電極間の電位差を小さくするので、この電位差を検出することで、被検出ガス中の低級アルコールを検出することができる。この結果、この低級アルコール検出装置は、燃料電池に供給する燃料ガスのように、極めて多量の水素中にごくわずかの低級アルコールが含まれている被検出ガスに用いることができる。

【0059】

【発明の他の態様】本発明は、以下のような他の態様をとることも可能である。この態様の発明は、水素ガスを含有する被検出ガス中のメタノールを検出するメタノール検出装置であって、電解質膜と、触媒を担持しつつ前記電解質膜を挟持する2つの電極と、該2つの電極のうち一方の電極に前記被検出ガスを供給する被検出ガス供給通路と、前記2つの電極のうち他方の電極に酸素を含有する酸化ガスを供給する酸化ガス供給通路と、前記2つの電極間の電位差を検出する電位差検出手段とを備えたメタノール検出装置。

【0060】

【発明の実施の形態】以上説明した本発明の構成・作用を一層明らかにするために、以下本発明の好適な実施例について説明する。まず、本発明の一酸化炭素検出装置に関わる第1ないし第5実施例について説明する。

【0061】図1は、本発明の第1実施例としての一酸化炭素センサ1の縦断面図である。図示するように、この一酸化炭素センサ1は、電解質膜10と、この電解質膜10を両側から挟んでサンドイッチ構造とする2枚の電極12、14と、このサンドイッチ構造を両側から挟むことにより、サンドイッチ構造の撓みを防ぐ2枚のメッシュ状の金属板16、18と、このサンドイッチ構造および金属板16、18を保持する2個のホルダ20、22と、両ホルダ20、22を電気的に絶縁状態で連結する絶縁性部材24とを備える。

【0062】電解質膜10は、固体高分子材料、例えばフッ素系樹脂により形成されたプロトン導電性の膜体である。電極12、14は、炭素繊維からなる糸で織成したカーボンクロスにより形成されており、このカーボンクロスには、触媒としての白金を担持したカーボン粉がクロスの隙間に練り込まれている。

【0063】こうした電解質膜10と電極12、14は具体的には次のような方法で接合されている。

【0064】①電極基材（カーボンクロスまたはカーボンペーパー）の表面に、予めカーボン粉の表面に白金を担持して製作した触媒粉を塗布し、電解質膜10とこの電極基材をホットプレスで一体化する方法。

【0065】②電極基材の表面に、予めカーボン粉の表面に白金を担持して製作した触媒粉を塗布し、電解質膜10とこの電極基材を、プロトン導電性固体高分子溶液で接着して一体化する方法。

【0066】③予めカーボン粉の表面に白金を担持して製作した触媒粉を、適当な有機溶剤に分散させてペースト化し、電解質膜10の表面にスクリーン印刷法等の手法で塗布する。その後、電極基材とホットプレスで一体化する方法。

【0067】④電解質膜10の表面に、スパッタ法、蒸着法、CVD法、PVD法などの薄膜形成法で、白金を担持し、その後、電極基材とホットプレスで一体化する方法。

【0068】白金触媒を担持したカーボン粉は次のような方法で作成されている。また、塩化白金酸水溶液とチオ硫酸ナトリウムを混合して、亜硫酸白金錯体の水溶液を得、この水溶液を攪拌しながら、過酸化水素水を滴下して、水溶液中にコロイド状の白金粒子を析出させる。次にこの水溶液に担体となるカーボンブラック〔例えば Vulcan XC-72 (米国のCABOT社の商標) やデンカブラック (電気化学工業株式会社の商標)〕を添加しながら、攪拌し、カーボンブラックの表面にコロイド状の白金粒子を付着させる。そして溶液を吸引ろ過または加圧ろ過して白金粒子が付着したカーボンブラックを分離した後、脱イオン水で繰り返し洗浄し、室温で完全に乾燥させる。次に、凝集したカーボンブラックを粉砕器で粉砕し、水素還元雰囲気中で、250℃～350℃で2時間程度加熱して、カーボンブラック上の白金を還元するとともに、残留していた塩素を完全に除去して、白金触媒を完成させる。

【0069】カーボンブラックへの白金の担持密度 (カーボンの重量に対するカーボン上の白金の重量の比率) は、塩化白金酸の量とカーボンブラックの量との比率を変えることにより調節することができ、任意の担持密度の白金触媒を得ることができる。なお、白金触媒の製造方法は、前述の方法に限らず、充分な触媒活性が得られる方法であれば、他の方法により製造したものであってもよい。

【0070】以上の説明では、その内容を平易にするため、白金を使用する場合について述べたが、この他にも第1成分である白金と、第2成分であるルテニウム、ニッケル、コバルト、バナジウム、パラジウム、インジウム、鉄、クロム、マンガン等のうちの1種類あるいは2種類以上の成分との合金からなる合金触媒を使用することもできる。

【0071】次に、合金触媒の一例として、白金-ルテニウム触媒 (白金とルテニウムの合金触媒を担持したカーボン粉) の製造方法について説明する。前述の方法で製造した白金触媒 (白金触媒を担持したカーボン粉) を脱イオン水中で攪拌しながら分散させ、これに塩化ルテニウム水溶液を徐々に添加しながら攪拌する。さらに、炭酸ナトリウム溶液を徐々に添加しながら攪拌し、ルテニウムを白金触媒を担持したカーボンブラック上に析出させる。次に、溶液を吸引濾過または加圧濾過してルテニウムが析出したカーボンブラックを分離する。この分離したカーボンブラックを脱イオン水で繰り返し洗浄し、その後、室温で充分に乾燥させる。こうして乾燥させたカーボンブラックを粉砕器で粉砕し、水素還元雰囲気中で250℃ないし350℃で2時間程度加熱することにより、カーボンブラック上の白金とルテニウムを還元すると共に、ルテニウムが析出する際に取り込まれ残留している塩素を完全に除去する。その後、不活性気流中 (窒素またはアルゴン) で、800℃ないし900℃

で1時間程度加熱することにより、カーボンブラック上の白金とルテニウムを合金化させて、白金-ルテニウム触媒 (白金とルテニウムの合金触媒を担持したカーボン粉) を完成する。

【0072】ここで、白金とルテニウムの担持量は、予め白金を担持したカーボンブラックの量と塩化ルテニウムの量から調節することができる。なお、白金-ルテニウム触媒の製造方法は、前述の方法に限らず、充分な触媒活性が得られる方法であれば、他の方法により製造したものであってもよい。

【0073】なお、電極12, 14の面積は、0.1 cm<sup>2</sup>～1 cm<sup>2</sup>程度が望ましい。

【0074】金属板16, 18は、メッシュ状のもので、ガスの電極12, 14への到達を妨げない構造となっている。その材料としては、電気伝導性に優れ、錆にくく、水素脆性を生じないものが望ましく、具体的にはチタンやステンレスが用いられている。また、メッシュ状の銅板の表面を金、白金、チタン等の金属で被覆 (例えば鍍金) した物でもよい。さらに、前述の要求性能を満たすものであれば、多孔質のカーボン板や、発泡ニッケルの表面を金、白金、チタン等の金属で被覆 (例えば鍍金) した物、あるいは、エンジニアリングプラスチックの表面を金、白金、チタン等の金属で被覆 (例えば鍍金) し、電気導電性を確保した物であってもよい。

【0075】ホルダ20, 22は、円柱の内部にフランジ20a, 22aを持つ形状で、そのフランジ20a, 22aで電解質膜10, 電極12, 14および金属板16, 18を挟持する。その材料としては、電気伝導性に優れ、錆にくく、水素脆性を生じないものが望ましく、例えば、チタンやステンレス等が用いられる。このホルダ20, 22も上記要求性能を満たせばよいので、銅板の表面を金、白金、チタン等の金属で被覆 (例えば鍍金) した物や、緻密質のカーボン板やエンジニアリングプラスチックの表面を金、白金、チタン等の金属で被覆 (例えば鍍金) し、電気導電性を確保した物であってもかまわない。

【0076】なお、ホルダ22の電解質膜10側には、Oリング26が設けられており、一方の電極側の雰囲気が他方の電極側に漏れるのを防止している。ここで、Oリング26に換えて、電解質膜10の端部をホルダ22に接着剤で直接張り付けたり、熱圧着で張り付けたりして、シール性を確保する構成としてもよい。

【0077】ホルダ20, 22の外周には、ネジ20b, 22bが切られており、これらネジ20b, 22bと絶縁性部材24の内側に切られた2つのネジ24a, 24bとを互いに螺合することで、両ホルダ20, 22は、その間の電極12, 電解質膜10および電極14を挟持した状態で連結される。なお、絶縁性部材24の材料としては、例えばテフロンが用いられている。

【0078】また、この一酸化炭素センサ1は、一方側

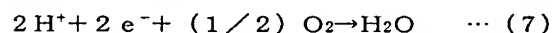
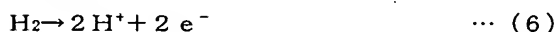
のホルダ20にネジ合にて連結されるガス流入通路28を備えている。このガス流入通路28は、被検出ガスを電極12に導く通路であり、絶縁性の材料から形成されている。なお、他方側のホルダ22には、特別なガス通路は接続されておらず、電極14は大気に開放された状態となっている。

【0079】さらに、一酸化炭素センサ1は、両ホルダ20、22に設けられた検出端子20T、22Tに電気的に接続される電気回路30を備えている。電気回路30は、電圧計32と負荷電流調整用の抵抗器34とから構成されており、両者を並列にして上記検出端子20T、22Tの間に接続したものである。なお、燃料ガスが供給される電極12側のホルダ20の検出端子20Tはマイナス極、大気に連通する電極14側のホルダ22の検出端子22Tはプラス極となるように電圧計32が接続されている。また、電圧計32の信号は外部の制御系統に出力される。

【0080】以上のように構成された一酸化炭素センサ1は、燃料電池発電装置に備えられる燃料ガス通路40の分岐口40aにネジ合にて連結されており、図示しない燃料電池本体に供給する燃料ガス中の一酸化炭素濃度の検出用に用いられる。

【0081】この一酸化炭素センサ1により水素リッチガスである被検出ガスに含まれる一酸化炭素が検出される様子について説明する。メタノールセンサ1の電極12に被検出ガスが供給されると、電極12には水素が、電極14には大気中の酸素が供給されることになるから、各電極12、14の電解質膜10側の表面で次式(6)および(7)で示す反応が行なわれる。

【0082】



【0083】この反応は、水素と酸素とを燃料として発電する燃料電池における反応であるから、両電極12、14間には、起電力が生じる。この実施例では、両電極12、14間に抵抗器34が接続されていることから、電極12、14間に所定負荷を接続して所定の電流を流した際の電極12、14間の電位差が、電圧計32により検出されることになる。この電位差は、被検出ガス中に含まれる一酸化炭素の濃度が高くなるにつれて小さくなる。この現象は次の理由による。

【0084】電極12には触媒としての白金を担持したカーボン粉が練り込まれているから、電極12では前述した式(6)の反応を行なうが、被検出ガス中に一酸化炭素が存在すると、一酸化炭素が触媒に吸着して触媒の被毒状態を発生させる。この被毒状態の程度は、被検出ガス中の一酸化炭素濃度が高い場合には大きく、一酸化炭素濃度が低い場合には小さい。このため、電極12および電極14で式(6)および(7)の反応を連続的に行ない、検出端子20Tと検出端子22Tとの電位差を

測定すれば、被検出ガス中の一酸化炭素の濃度が電位差に反映され、一酸化炭素を検出することができる。従って、検出端子20Tと検出端子22Tとの間を抵抗器34で接続することで、電極12および電極14で式

(6)および(7)の反応が連続的に行なわれるようにして、その上で、検出端子20Tと検出端子22Tとの電位差を測定している。

【0085】こうしたことから、既知の一酸化炭素濃度のガスを使って、一酸化炭素濃度とその時の電圧計32の測定値との関係を予め調べておくことにより、被検出ガスの一酸化炭素濃度を測定することが可能となる。具体的には、電子制御ユニットのROMに、被検出ガス中の一酸化炭素濃度と電圧計32により検出される電位差との関係を示したマップ、例えば図2に示すグラフを予め格納しておき、このマップを参照して電子制御ユニットの論理演算処理により一酸化炭素濃度を求めるようにすればよい。なお、この一酸化炭素濃度測定の際の検出感度は水素の影響を受けることがないことから、燃料電池に供給される燃料ガスのように多量の水素を含んだ被検出ガスにおいても、その中の一酸化炭素濃度を高精度で測定することができる。

【0086】さらに、この一酸化炭素センサ1では、被検出ガスを受ける電極12とは反対側の電極14が大気に開放された状態となっていることから、その電極14側に特別なガス導入路を設ける必要がない。このため、装置全体がコンパクトなものとなっている。

【0087】この実施例では、一酸化炭素センサ1の電圧計32により検出される電圧を読み込み、マップ(例えば図2に示すマップ)を参照して被検出ガス中の一酸化炭素濃度を求める構成を一例として示したが、電圧計32により検出される電圧が所定値より小さいとき、被検出ガスに一酸化炭素が所定濃度以上含まれるとして所定の信号を出力する構成としてもよい。例えば、電子制御ユニットにおけるROMに予め所定値を記憶しておき、この所定値と電圧計32により検出される電圧とを比較し、その電圧が所定値より大きいときにはLレベルの信号を、その電圧が所定値より小さいときにはHレベルの信号を電子制御ユニットから出力する構成としてもよい。

【0088】ところで、この一酸化炭素センサ1は、同じ一酸化炭素濃度であってもセンサ自身の温度により出力電圧値が変化すると言う性質、つまり、温度依存性を備えている。一方、一酸化炭素センサ1の温度は、設置位置によっては、燃料電池本体とは異なった温度となる。これらのことから、予め、温度対出力電圧特性を測定しておいた上で、一酸化炭素センサ1の設置位置の温度に基づいて出力電圧を補正する構成とすれば、検出精度をより一層高めることができる。

【0089】本発明の第2実施例について次に説明する。図3は、本発明の第2実施例としての一酸化炭素セ

ンサ101の縦断面図である。図示するように、この第2実施例における一酸化炭素センサ101は、第1実施例と同様に電解質膜110および2枚の電極112、114からなるサンドイッチ構造と、このサンドイッチ構造を挟持する2枚の金属板116、118と、このサンドイッチ構造と共に金属板116、118を保持する2個のホルダ120、122と、両ホルダ120、122を電氣的に絶縁状態で連結する絶縁性部材124と、ホルダ122の上部に配置される第3のホルダ150とを備える。

【0090】大気側に開放されたホルダ（以下、上ホルダと呼ぶ）122は、第1実施例のホルダ22と比べて、外周にはネジ切りはなされておらず、絶縁性部材124の内周に嵌合している。絶縁性部材124は、第1実施例との絶縁性部材24より高く形成されている。

【0091】第3のホルダ150の外周には、ネジ150aが切られており、このネジ150aと絶縁性部材124の内側に切られたネジ124cとを互いに螺合することで、第3のホルダ150は絶縁性部材124の内側に保持される。第3のホルダ150の上部内側にはフランジ150bが設けられており、このフランジ150bの内側にはスプリング152が設けられている。このスプリング152のフランジ150bと反対側の他端は上ホルダ122に当接しており、この上ホルダ122を介して間接的に上記電解質膜110および2枚の電極112、114からなるサンドイッチ構造を押圧している。

【0092】第3のホルダ150の材料としては、ホルダ120、122と同じ材料が使用されている。スプリング152の材料としては、電気伝導性に優れた鋼材が用いられている。このように、第3のホルダ150は、スプリング152を介して上ホルダ122と電氣的に接続される。第3のホルダ150には検出端子150Tを設けられており、この検出端子150Tとホルダ（下ホルダ）120に設けられた検出端子120Tとが電気回路130により接続される。電気回路130は、第1実施例と同様に、電圧計132と負荷電流調整用の抵抗器134とから構成されている。

【0093】上ホルダ122の上部円周の一部には、図4に示すように、切欠いた溝（切欠き溝）160が設けられている。また、絶縁性部材124の内周には、図3に示すように、縦方向に溝（縦溝）162が設けられている。縦溝162が形成されている位置は、上ホルダ122が最も下方に位置するときの上ホルダ122の下端から、第3のホルダ150の下端までの位置であり、この縦溝162と前記第3のホルダ150の切欠き溝160とは連通している。切欠き溝160および縦溝162は、燃料ガス圧の異常上昇時にその燃料ガスの圧力を逃す安全弁の役割をしている。以下、この安全弁がどのように動作するかについて説明する。

【0094】図3には、スプリング152の押圧力を受

けて上ホルダ122が最も下方に位置した状態が示されている。図示するように、この状態（以下、正常状態と呼ぶ）のときには、電極112側に供給される被検出ガス（燃料ガス）は、下ホルダ120と電極112との隙間から、下ホルダ120と電解質膜110との隙間、電解質膜110の側面と絶縁性部材124の内壁との隙間と順に少しずつ漏れながらも、Oリング126により、電極114側に漏れるのが封止されている。

【0095】上記正常状態から、燃料ガスの圧力が異常に上昇すると、電解質膜110と電極112、114とのサンドイッチ構造と上ホルダ122がその圧力を受けて上方に押され、スプリング152を押す。この力がスプリング152の押圧力を越えると、図5の拡大断面図に示すように、上ホルダ122の下端が第3のホルダ150の下端に当たる位置まで上方に移動する。この状態での燃料ガスの流れを図5中、一点鎖線に示したが、この図に示すように、電解質膜110の側面は、縦溝162の下端より上方に位置することから、被検出ガスは、電解質膜110の側面から、縦溝162を進み、その後、第3のホルダ150に形成された溝160を進み、電極114側、即ち、大気側に進む。こうして、異常に圧力が上昇した燃料ガスは、大気側に放出される。

【0096】なお、燃料ガスの放出によりその圧力もともにもどれば、その圧力にスプリング152の押圧力が打ち勝って、再び、燃料ガスは、大気側に放出されず、電極112側に封止される。

【0097】以上のように構成された第2実施例の一酸化炭素センサ101では、第1実施例と同様に、電極112、114間に発生した起電力を電気回路130の電圧計132により測定することにより、一酸化炭素濃度を検出することができる。なお、この検出感度は、第1実施例と同様に、水素の影響を受けことがないことから、燃料ガス中の一酸化炭素濃度を高精度で検出することができる。

【0098】また、この第2実施例の一酸化炭素センサ101では、被検出ガスである燃料ガスの圧力が異常上昇した場合に、その圧力を縦溝162および切欠き溝160を介して大気側に逃す働きをしていることから、ガス圧力の異常上昇を防止することができる。

【0099】なお、この第2実施例の一酸化炭素センサ101では、図5で示した状態時となると、電極112と下ホルダ120との間は電氣的に非導通の状態となるように構成されている。このため、電圧計132で測定した電圧が0[V]となったときを検知することで、その異常な状態、即ち、安全弁の機能が働いたことを検知することができる。

【0100】このように安全弁の機能が働いたか否かを電気信号で検知できる効果は次のような副次的な効果を生む。一般のガス配管用部品として販売されている安全弁は、その動作を電氣的に検知することができず、いつ

安全弁が動作したかは、ガスが放出されたときのガス放出音の有無で判断するしかなかった。従って、たとえ安全弁が働いても、近傍に人がいなければ、安全弁の動作を知ることができず、何も対策を取ることはできなかった。第2実施例の一酸化炭素センサ101では、安全弁が動作したことを電氣的に検知することができるので、例えば、燃料電池発電装置においては、安全弁動作の信号を受けて、メタノール改質器への材料（メタノール及び水）の供給を停止（または制限）することにより、再び、燃料ガス圧が上昇しないように自動的に制御することが可能になる。

【0101】なお、この実施例において、下ホルダ120の検出端子120Tと第3のホルダ150の検出端子150Tとの間のインピーダンスを測定し、インピーダンスが無限大になったときに、安全弁の機能が働いているものと判断し、安全弁動作の信号を制御系統に出す構成としてもよい。

【0102】次に、前述してきた一酸化炭素センサが燃料発電システムにおいてどのように用いられるかを説明する。ここでは、第1実施例の一酸化炭素センサ1を用いた燃料電池発電システムについて説明する。

【0103】図6は、本発明の第3実施例としての燃料電池発電システム200の構成の概略を示すブロック図である。図示するように、この燃料電池発電システム200は、電気を発生する固体高分子型の燃料電池スタック210と、メタノールタンク212に貯留されたメタノールと水タンク214に貯留された水とから水素リッチガスを製造する改質器216と、改質器216で製造された水素リッチガスを燃料ガスとして燃料電池スタック210に送る燃料ガス供給通路218と、燃料電池スタック210から排出されたガスを外部に送る燃料ガス排出通路220とを備える。さらに、この燃料電池発電システム200には、燃料ガス供給通路218の途中に前述した一酸化炭素センサ1が設けられている。この一酸化炭素センサ1の出力信号は、電子制御ユニット230に取り込まれて、この電子制御ユニット230により各種制御処理が実行される。

【0104】燃料電池スタック210の構成について次に説明する。燃料電池スタック210は、前述したように固体高分子型の燃料電池であり、その単一セル構造として、図7に示す構造を備える。即ち、図7に示すように、そのセルは、電解質膜241と、この電解質膜241を両側から挟んでサンドイッチ構造とするガス拡散電極としてのアノード242およびカソード243と、このサンドイッチ構造を両側から挟みつつアノード242およびカソード243とで燃料ガスおよび酸化ガスの流路を形成するセパレータ244、245と、セパレータ244、245の外側に配置されアノード242およびカソード243の集電極となる集電板246、247とにより構成されている。

【0105】電解質膜241は、固体高分子材料、例えばフッ素系樹脂により形成されたプロトン導電性の膜体であり、湿潤状態で良好な電気伝導性を示す。アノード242およびカソード243は、共に炭素繊維からなる糸で織成したカーボクロスにより形成されており、このカーボクロスには、触媒としての白金または白金と他の金属からなる合金等を担持したカーボン粉がクロスの電解質膜241側の表面および隙間に練り込まれている。この電解質膜241とアノード242およびカソード243とは、第1実施例のメタノールセンサ5の電解質膜10と2つの電極12、14と同様の方法により接合されており、アノード242およびカソード243が電解質膜241を挟んでサンドイッチ構造を形成している。

【0106】アノード242側のセパレータ244には、複数のリブが形成されており、このリブとアノード242の表面とで燃料ガスの流路溝244pを形成する。一方、カソード243側のセパレータ245にも、複数のリブが形成されており、このリブとカソード243の表面とで酸化ガスの流路溝245pを形成する。

【0107】以上説明したのが燃料電池スタック210の単一セルの構成であるが、実際には、セパレータ244、アノード242、電解質膜241、カソード243、セパレータ245をこの順に複数組積層して、その外側に集電板246、247を配置することにより、燃料電池スタック210は構成されている。

【0108】燃料ガス供給通路218は、改質器216と燃料電池スタック210のアノード側ガス入口210aとを繋ぐものであり、実際は、アノード側ガス入口210aは、図示しないマニホールドに接続されており、このマニホールドを介して燃料電池スタック210の燃料ガス側の複数の流路溝244pに分岐接続されている。一方、燃料電池スタック210のアノード側ガス出口210bは、図示しないマニホールドに接続されており、このマニホールドを介して燃料電池スタック210の複数の流路溝244p（燃料ガス供給通路218とは反対側から接続）に分岐接続されている。

【0109】改質器216は、メタノールが分解して一酸化炭素と水素となる反応（前述した式（1））とこの分解反応により生成した一酸化炭素と水とが反応して二酸化炭素と水素とが生成される反応（前述した式（2））とが行なわれる改質部216aと、改質部216aで反応せずに残っている一酸化炭素を更に水と反応させるシフト反応部216bと、シフト反応部216bでも反応せずに残っている一酸化炭素を酸化させる部分酸化反応部216cとから構成されており、各部216a～216cは、電子制御ユニット230と接続されている。

【0110】電子制御ユニット230は、マイクロコンピュータを中心とした論理回路として構成され、詳しく



は、予め設定された制御プログラムに従って所定の演算等を実行するCPU232、CPU232で各種演算処理を実行するのに必要な制御プログラムや制御データ等が予め格納されたROM234、同じくCPU232で各種演算処理を実行するのに必要な各種データが一時的に読み書きされるRAM236、一酸化炭素センサ1からの出力信号を入力するとともにCPU232での演算結果に応じて改質部216a、シフト反応部216bおよび部分酸化反応部216cに制御信号を出力する出力ポート238等を備える。

【0111】なお、図6ではアノード側ガス系統のみを記載し、カソード側ガス系統の記載は省略してある。

【0112】こうした構成の電子制御ユニット230のCPU232によって、一酸化炭素センサ1からの出力信号に応じて改質器216の改質部216a、シフト反応部216bおよび部分酸化反応部216cが制御されて、燃料ガスである水素リッチガスの質が変更される。

【0113】この水素リッチガスの改質を行なう制御ルーチンについて、図8のフローチャートに沿って詳しく次に説明する。この制御ルーチンは、所定時間毎に繰り返し実行されるものである。CPU232は、処理が開始されると、まず、一酸化炭素センサ1の電圧計32からの出力電圧を、一酸化炭素濃度DとしてRAM236に格納する処理を行なう（ステップS250）。次いで、その一酸化炭素濃度Dが、予め定めた所定の濃度D0より大きいかなかを判定する処理を行なう（ステップS260）。ここで、所定の濃度D0は、アノード側のガス利用率を80 [%]として運転している条件下で、20 [ppm]の値をとる。

【0114】ステップS260で、その検出した一酸化炭素濃度Dが、所定濃度D0より大きいと判定された場合には、改質器216から発生する一酸化炭素濃度が高くなり過ぎであると判断して、改質器216から発生する一酸化炭素濃度を低下させるべく次のような処理を行なう。

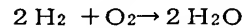
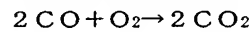
【0115】即ち、ステップS260で肯定判定されると、CPU232は、改質器216の部分酸化反応部216cに制御信号を送って、部分酸化反応部216cへ吹き込む空気の流量を増加する処理を行なう（ステップS270）。部分酸化反応部216cは、100℃～200℃の温度で運転されており、改質ガスに吹き込む空気の量を増加すれば、改質ガス中の一酸化炭素を酸化して二酸化炭素にする反応が促進される。この結果、部分酸化反応部216cから生成される改質ガス中の一酸化炭素濃度は低下する。その後、処理は「リターン」に抜けて、この制御ルーチンを一旦終了する。

【0116】一方、ステップS260で、一酸化炭素濃度Dが所定濃度D0以下であると判定された場合には、改質器216から発生する一酸化炭素濃度は適当であると判断できることから、CPU232は、処理を「リタ

ーン」に抜けて、この制御ルーチンを一旦終了する。

【0117】以上詳述したように、この燃料発電システムによれば、燃料電池スタック210に供給される水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を一酸化炭素センサ1により検出し、その検出濃度Dが所定値D0以上の高濃度となった場合に、改質器216の部分酸化反応部216cへ吹き込む空気の流量を増大させている。このため、燃料電池スタック210に供給する水素リッチガスの一酸化炭素濃度を低下させることができることから、燃料電池スタック210の触媒の被毒を解消することができる。

【0118】なお、部分酸化反応部216cにおいて改質ガス中に吹き込む空気の量を増やすと、次式で示す酸化反応が促進される。



【0119】こうした酸化反応の結果、改質ガスに含まれる水素の分圧が相対的に低下することになるが、これは、燃料電池スタック210の出力電圧をたとえ僅かながらではあるが、低下させる方向へ作用する。このため、この実施例では、特に詳しく説明しなかったが、一酸化炭素濃度Dが所定値D0より小さい値に復帰したならば、部分酸化反応部における空気の吹き込み量を定常状態の吹き込み量に戻すように構成することが望ましい。

【0120】また、この第3実施例では、部分酸化反応部216cでの吹き込み空気量の制御により、改質ガス中の一酸化炭素濃度を低下させていたが、これに換えて、部分酸化反応部216cの反応温度を高くしたり、改質部216aの反応温度を高くしたり、シフト反応部216bの反応温度を制御したりする構成によっても、同様に、改質ガス中の一酸化炭素濃度を低下させることができる。

【0121】なお、ステップS260の判定に用いられる所定の濃度D0は、当該固体高分子型燃料電池の仕様（運転温度、触媒種類、ガス利用率）によって異なってくる。その所定濃度D0は、燃料電池発電システムに、既知の一酸化炭素濃度の燃料ガス（例えば、一酸化炭素濃度が予めわかっているボンベガス）を流し、その際の燃料電池スタック210への影響の有無を調べることにによって決めればよい。

【0122】ところで、前記第1および第2実施例で説明した一酸化炭素センサ1、101は、一酸化炭素に対して所定の検出感度を備えているが、この検出感度は調整することが可能である。ここで、検出感度とは、検知可能な一酸化炭素濃度を示し、検知可能な濃度が低い場合、検出感度が高いセンサであり、検知可能な濃度が高い場合、検出感度が低いセンサである。その検出感度の調整は、一酸化炭素センサにおける出力電圧特性が触媒の種類により異なることを利用して行なうことができ

る。具体的には、電極の触媒に白金を用いた一酸化炭素センサに比べて、電極の触媒に白金とルテニウムの合金を用いた一酸化炭素センサは、検出感度が低いものとなっている。

【0123】また、次のような方法でも検出感度を変えることができる。それは、一酸化炭素センサ自身の温度によって検出感度が変わるということである。これまでに説明してきた本発明の一酸化炭素センサは、前述したように、温度依存性を備えていることから、センサ自身を加熱または冷却することで検出感度を調整することができる。なお、図9は、第1実施例の一酸化炭素センサ1の温度と出力電圧値（電位差）との関係を示すグラフである。この図からも、一酸化炭素センサ1は、温度により大きく電位差が変化することがわかる。以下、センサ自身の温度を変えて検出感度を調整する場合の具体的な実施例を説明する。

【0124】図10は、本発明の第4実施例としての一酸化炭素センサ301の縦断面図である。図10に示すように、この一酸化炭素センサ301は、第1実施例の一酸化炭素センサ1と比較すると、ガス流入通路28に加熱ヒータ303を備えている点が相違する。なお、加熱ヒータ303には、二次電池305とスイッチ307とからなる回路が接続されており、図示しない制御システムからの指示を受けてこのスイッチ307をオン/オフ制御して、センサ自身、少なくとも、電解質膜10および電極12、14を所定温度（例えば、80℃）に制御している。

【0125】加熱ヒータ303は、円筒型のPTCヒータである。なお、これは、PTCヒータに限るものではなく、ニクロム線、カーボン抵抗発熱体等、加熱できるものであればどのようなものでもよい。

【0126】こうした構成の一酸化炭素センサ301では、加熱ヒータ303によりセンサ自身の温度を高めることにより、触媒が被毒されない特性を高めることができる（触媒に使われる白金がこうした特性をもつ）。このため、加熱ヒータ303を持たないものに比べて、検出感度を低下側に調整することができる。

【0127】なお、加熱ヒータを持たない一酸化炭素センサの温度は、運転温度と同じ80℃前後となることから、ここでは、80℃より高い温度に制御して所定温度を定めている。

【0128】また、本発明の一酸化炭素センサでは、膜一電極接合体の温度が上がりすぎると膜が乾きすぎて、内部抵抗が高くなるので、加熱ヒータ303で加熱する場合も100℃以下にすることが望ましい。ただし、アノード側ガス系統が加圧され、かつ十分に加湿されている場合には、100℃以上に加熱しても膜が乾きすぎることはない。こうしたことも配慮しながら、一酸化炭素センサ301の設置位置や、必要とする一酸化炭素検知濃度範囲、アノード側材料ガスの温度、圧力、湿度をも

とに、個々のセンサごとに加熱ヒータ303による加熱温度を決めればよい。

【0129】この実施例では、加熱ヒータは、電解質膜10に対して、被検出ガス側に設置された例を示したが、大気側に設置してもよい。ただし、一般には、大気温度より被検出ガスの温度が高いことから、電極14側に加熱ヒータを設置した場合には、一酸化炭素センサを一定の温度に保持するために必要となるエネルギーが大きくなる分だけ不利である。

【0130】前記第4実施例では、加熱ヒータ303によりセンサ自身の温度を高めることにより、センサの検出感度を低下側に調整していたが、これに換えて、燃料電池スタック210の冷却水の一部を一酸化炭素センサ周辺に流すことにより、センサ自身の温度を低下させて、検出感度の異なる（上昇する）一酸化炭素センサとしてもよい。具体的には、図示はしないが、絶縁性部材24の中に流路を設け、この流路に燃料電池スタック210の冷却水の一部を流す構成とすればよい。

【0131】本発明の第5実施例について次に説明する。この第5実施例の一酸化炭素センサは、被検出ガスである燃料ガスに接する電極12の触媒成分が高い濃度（予想を越える高い濃度）の一酸化炭素により触媒機能を失い、以後一酸化炭素センサとしての機能を発揮しなくなるのを防ぐことを目的としている。その構成は、第4実施例の一酸化炭素センサ301とほぼ同じで、相違するのは、一酸化炭素センサの温度を140～160℃にした点にある。

【0132】センサの温度を140～160℃まで高めると、電極12の触媒の白金の表面に吸着した一酸化炭素は脱離することから、触媒の機能を回復することができる。なお、加熱ヒータ303による加熱時間は、センサの温度が140～160℃になった後、1分程度とすればよい。

【0133】なお、こうした一酸化炭素センサを備えた燃料電池発電システムでは、加熱ヒータ303を駆動するタイミングとして次のようなものがある。

- ①燃料電池発電システムの運転時間の一定間隔ごと、
- ②燃料電池発電システムの起動ごと、
- ③燃料電池発電システムの停止ごと、
- ④一酸化炭素センサが所定濃度以上の過大な一酸化炭素濃度を検知したとき等の、いずれか、またはこれらの複数を組み合わせて駆動すればよい。

【0134】以上詳述したように、この第5実施例によれば、センサの温度を加熱ヒータ303により高温に制御することにより、電極12の触媒に吸着した一酸化炭素を脱離させることができ、この結果、触媒の機能を回復させて、一酸化炭素検出の機能低下を防止することができる。

【0135】次に、本発明の有機化合物検出装置および低級アルコール検出装置に関わる第6ないし第10実施



例について説明する。

【0136】図11は、本発明の第6実施例としてのメタノールセンサを備えたメタノール濃度測定装置501の構成の概略を示す説明図である。図示するように、メタノール濃度測定装置501は、本発明の有機化合物検出装置および低級アルコール検出装置に相当するメタノールセンサ505と、電子制御ユニット540とを備える。

【0137】メタノールセンサ505は、第1実施例の一酸化炭素センサ1と構成の主要部が同一のものである。したがって、第6実施例のメタノールセンサ505の構成のうち第1実施例の一酸化炭素センサ1と同一の構成については、同一の符号を付し、その説明は省略する。

【0138】図11に示すように、このメタノールセンサ505は、ホルダ20、22に設けられた検出端子20T、22Tに電氣的に接続され、電極12、14間の電位差（起電力）を検出する電圧計532を備えている。この電圧計532は、電子制御ユニット540に接続されており、電圧計532からの信号は電子制御ユニット540に出力される。なお、被検出ガスが供給される電極12側のホルダ20の検出端子20Tはマイナス極、大気に連通する電極14側のホルダ22の検出端子22Tはプラス極となるように電圧計532が接続されている。

【0139】電子制御ユニット540は、マイクロコンピュータを中心とした論理回路として構成され、詳しくは、予め設定された制御プログラムに従って所定の演算等を実行するCPU542と、CPU542で各種演算処理を実行するのに必要な制御プログラムや制御データ等が予め格納されたROM544と、同じくCPU542で各種演算処理を実行するのに必要な各種データが一時的に読み書きされるRAM546と、メタノールセンサ5の電圧計532からの信号を入力する入力処理回路548と、CPU542での演算結果に応じて被検出ガス中のメタノールの濃度をリニアな信号として出力する出力処理回路549等を備える。

【0140】次にこうして構成されたメタノール濃度測定装置501により水素リッチガスである被検出ガスに含まれるメタノールの濃度が検出される様子について説明する。メタノールセンサ5の電極12に被検出ガスが供給されると、電極12には水素が、電極14には大気中の酸素が供給されることになるから、各電極12、14の電解質膜10側の表面で前述した式（6）および（7）で示す反応が行なわれる。

【0141】この反応は、水素と酸素とを燃料として発電する燃料電池における反応であるから、両電極12、14間には、起電力が生じる。両電極12、14間に何等負荷を接続しない状態での起電力は、開放端子電圧（Open Circuit Voltage）OCVや開放端電圧あるいは

無負荷電圧等と呼ばれる。いま、被検出ガスにメタノールが混在すると、両電極12、14間に生じる開放端子電圧OCVは、被検出ガス中のメタノールの濃度が高くなるにつれて小さくなる。この現象は、被検出ガス中のメタノールが電解質膜10を透過して電極14の電解質膜10側の表面で酸素と反応し、電極14側の電位を下げることに起因すると考えられる。

【0142】被検出ガス中のメタノールの濃度と両電極12、14間に生じる開放端子電圧OCVとの関係を例示するグラフを図12に示す。図中、各メタノール濃度における開放端子電圧OCVを表わす4種類のハッチングされた棒は、グラフ中右下のボックス内に表示されるように、1. 5気圧 {152 kPa} の被検出ガスに対して、1. 0気圧 {101 kPa}、1. 5気圧 {152 kPa}、2. 0気圧 {203 kPa}、2. 5気圧 {253 kPa} の空気を含有する酸化ガスを電極14側に作用させた状態のものである。図12のグラフから解るように、被検出ガスのメタノールの濃度が高くなるにつれて、4種類のどの状態でも開放端子電圧OCVは順次低下する。

【0143】メタノール濃度測定装置501では、こうした開放端子電圧OCVを電圧計532により検出する。この検出信号は、入力処理回路548を介して電子制御ユニット540に入力される。電子制御ユニット540では、CPU542が、入力された開放端子電圧OCVに対して、予めROM544に記憶している被検出ガス中のメタノール濃度と電圧計532により検出される開放端子電圧OCVとの関係を示したマップ、例えば図13に示すグラフを参照して対応するメタノール濃度を求め、求めたメタノール濃度を出力処理回路549から出力する。

【0144】以上説明した実施例のメタノール濃度測定装置501によれば、水素リッチガスに含まれるメタノールの濃度を高精度で検出することができる。

【0145】また、このメタノールセンサ505では、被検出ガスが供給される電極12とは反対側の電極14が大気に開放された状態となっているから、その電極14側に特別なガス導入路を設ける必要がない。このため、装置全体がコンパクトなものにすることができる。

【0146】なお、この実施例のメタノール濃度測定装置501では、電圧計532により検出される開放端子電圧OCVを入力処理回路548を介して読み込み、予めROM544に記憶しているマップ（例えば図13に示すマップ）を参照して被検出ガス中のメタノール濃度を求め、このメタノール濃度を出力処理回路549から出力する構成としたが、電圧計532により検出される開放端子電圧OCVが所定値より小さいとき、被検出ガスにメタノールが所定濃度以上含まれるとして所定の信号を出力する構成としてもよい。例えば、電子制御ユニット540におけるROM544に予め所定値を記憶し

ておき、この所定値と電圧計532により検出される開放端子電圧OCVとを比較し、開放端子電圧OCVが所定値より大きいときにはLレベルの信号を、開放端子電圧OCVが所定値より小さいときにはHレベルの信号を出力処理回路549から出力する構成としてもよい。この場合、所定値は、このメタノール濃度測定装置501を設置する機器の特性に応じて検出すべき被検出ガス中のメタノールの最小の濃度に対応した値に設定される。なお、電圧計532は、その内部インピーダンスが開放端子電圧OCVに影響を与えないように充分高いことが望ましい。

【0147】また、電子制御ユニット540に代えて、図14に示す判定回路550を備える構成も好適である。図示するように、判定回路550は、コンパレータ552と、このコンパレータ552のプラスの入力端子に所定の定電圧を入力するための電源554、および抵抗器556、558とから構成される。そして、コンパレータ552のマイナスの入力端子には、電圧計532が接続されており、電圧計532からの信号が入力される。電圧計532は、被検出ガス中のメタノール濃度が高くなるにつれて出力電圧が小さくなるから、コンパレータ552のプラスの入力端子に入力される所定の定電圧が、被検出ガス中のメタノール濃度が所定値（例えば3mol%）のときに電圧計532から出力される信号の電圧に等しくなるよう抵抗器556、558を設定すれば、被検出ガス中のメタノール濃度が所定値より小さいか大きいかでコンパレータ552からの出力が変わる。すなわち、メタノール濃度が所定値より小さいときには、コンパレータ552のマイナスの入力端子には、基準電圧より高い電圧が入力されるから、コンパレータ552の出力端子からはLレベルの信号が出力され、メタノール濃度が所定値より大きいときには、コンパレータ552のマイナスの入力端子には、基準電圧より低い電圧が入力されるから、コンパレータ552の出力端子からはHレベルの信号が出力される。

【0148】このように電子制御ユニット540に代えて判定回路550を備えるメタノール検出装置では、簡易な構成で被検出ガス中のメタノールの濃度が所定値以上であることを検出することができる。

【0149】ところで、このメタノール濃度測定装置501は、一酸化炭素センサ1と同様に、メタノールセンサ505自身の温度により同じメタノール濃度に対する出力電圧が異なる性質、つまり、温度依存性を備えている。したがって、予め、温度対出力電圧特性、メタノール濃度対出力電圧特性を測定しておいた上で、メタノールセンサ505の温度に基づいて出力電圧を補正して、メタノール濃度を求める構成とすれば、検出精度をより一層高めることができる。この温度依存性に対し、更に高精度なメタノール濃度の検出を目的とした装置を本発明の第7の実施例であるメタノール濃度測定装置501

Bとして次に説明する。

【0150】図15は、その第7実施例のメタノール濃度測定装置が備えるメタノールセンサ505Bの構成の概略を例示する説明図である。第7実施例のメタノール濃度測定装置501Bは、第6実施例のメタノール濃度測定装置501の構成と同一の構成に、更にメタノールセンサ505Bの温度を調節する温度調節機構560を備えている。したがって、第7実施例のメタノール濃度測定装置501Bの構成のうち第6実施例のメタノール濃度測定装置501と同一の構成については、同一の符号を付し、その説明は省略する。なお、この第7実施例は、前述した第4実施例としての一酸化炭素センサ301の構成をメタノールセンサ505Bに採用した構成でもある。

【0151】図示するように、このメタノールセンサ505Bが備える温度調節機構560は、ガス流入通路28に設置される加熱ヒータ562と、この加熱ヒータ562に接続される電源564とスイッチ566とからなる調節回路563とから構成されている。この温度調節機構560は、図示しない制御系統からの指示を受けてこのスイッチ566をオン/オフ制御して、メタノールセンサ505B自身、少なくとも電解質膜10および電極12、14を所定温度（例えば、80℃）に制御している。なお、この所定温度は、電解質膜10と電極12、14の接合体の温度が上がりすぎると膜が乾きすぎてしまい内部抵抗が高くなることから100℃以下とすることが望ましい。ただし、被検出ガスが加圧され、かつ十分に加湿されている場合には、加熱により膜が乾きすぎることはないため、100℃以上としてもかまわない。

【0152】この第7実施例では、加熱ヒータ62に円筒型のPTCヒータを用いたが、このPTCヒータに限られるものでなく、ニクロム線、カーボン抵抗発熱体等、加熱できるものであればどのようなものを用いてもよい。

【0153】以上説明した第7実施例のメタノール濃度測定装置501Bによれば、加熱ヒータ562によりセンサ自身の温度が所定温度に制御されるから、電極12および電極14での上述した式(6)および(7)に示す反応と、被検出ガス中に含まれるメタノールが電解質膜10を透過した際の電極14での反応とを、一定の状態での反応とすることができ、被検出ガス中のメタノールをより高精度に検出することができる。

【0154】なお、第7実施例のメタノール濃度測定装置501Bでも第1実施例のメタノール濃度測定装置501と同様に電子制御ユニット540に代えて判定回路550を備える構成としてもよいことは勿論である。

【0155】また、第7実施例のメタノール濃度測定装置501Bでは、温度調節機構560を、電解質膜10に対して被検出ガス側のガス流入通路28に設置した

が、大気側に設置してもよい。

【0156】次に本発明の第8の実施例であるメタノール濃度測定装置501Cについて説明する。図16は、本発明の第8実施例のメタノール濃度測定装置501Cの構成の概略を例示する説明図である。第8実施例のメタノール濃度測定装置501Cは、第6実施例のメタノール濃度測定装置501の構成と同一の構成に、更に一酸化炭素検出切換機構570を備えている。したがって、第8実施例のメタノール濃度測定装置501Cの構成のうち第6実施例のメタノール濃度測定装置501と同一の構成については、同一の符号を付し、その説明は省略する。

【0157】図16に示すように、第8実施例のメタノール濃度測定装置501Cのメタノールセンサ5Cが備える一酸化炭素検出切換機構570は、リレー572と、リレー572の接点574と、抵抗器576とから構成されている。一酸化炭素検出切換機構570は、検出端子20T、22T間に電圧計532と並列となるよう接続されており、リレー572の接点574と抵抗器576は、シリーズに接続されている。

【0158】リレー572がオフのときには、リレー572の接点574は開となり、出力端子20T、22T間から抵抗器576を遮断する。このとき、電圧計532により検出される電位差は、電極12、14間の開放端子電圧OCVとなる。リレー572がオンのときには、リレー572の接点574は閉となり、出力端子20T、22T間に抵抗器576を接続する。このとき電圧計532により検出される電位差は、抵抗器576の両端子の電位差となる。リレー572は電子制御ユニット540Cの出力処理回路549Cに接続されており、電子制御ユニット540Cによって駆動制御される。なお、電子制御ユニット540Cは、ハード的には第6実施例の電子制御ユニット540と同一の構成である。

【0159】第8実施例のメタノール濃度測定装置501Cの動作について次に説明する。第8実施例のメタノール濃度測定装置501Cの電子制御ユニット540Cは、割込信号の入力あるいは所定時間毎（例えば20msec毎）にリレー572をオンまたはオフする信号を出力処理回路549Cを介して出力する。

【0160】メタノール濃度測定装置501Cは、リレー572がオフ（接点574は開）のときには、抵抗器576が検出端子20T、22Tから遮断され、電圧計532により検出される電位差が電極12、14間の開放端子電圧OCVとなり、第6実施例のメタノール濃度測定装置501と同様にしてガス流入通路28の被検出ガス中のメタノールを検出することができる。リレー572がオン（接点574は閉）のときには、抵抗器576が検出端子20T、22Tに接続され、電圧計532により検出される電位差が抵抗器576の両端子間の電位差となり、第1実施例の一酸化炭素センサ1と同様に

して被検出ガス中の一酸化炭素を検出することができる。

【0161】したがって、メタノール濃度測定装置501Cでは、被検出ガス中の一酸化炭素を検出するためにリレー572をオン（接点574は閉）とした状態で、電圧計532により検出端子20Tと検出端子22Tとの電位差、すなわち抵抗器576の両端子間の電位差を検出する。そして、この検出された電位差の信号は、入力処理回路548Cを介して電子制御ユニット540Cに入力される。電子制御ユニット540Cでは、CPU542Cが、入力された電位差の信号に対して、予めROM544Cに記憶している被検出ガス中の一酸化炭素濃度と電圧計532により検出される電位差との関係を示したマップ（図2参照）に示すグラフを参照して応答する一酸化炭素濃度を求め、求めた一酸化炭素濃度を出力処理回路549Cから出力する。

【0162】以上説明した第8実施例のメタノール濃度測定装置501Cによれば、簡単な構成の一酸化炭素検出切換機構570を備え、この一酸化炭素検出切換機構570が備えるリレー572をオンオフするだけで、1つのセンサにより被検出ガス中のメタノールと一酸化炭素とを高精度に検出することができる。

【0163】なお、被検出ガスに含まれる一酸化炭素による電極12の触媒の被毒は、前述したように、温度依存性を有するため、被検出ガスの温度が大きく変化する場合には、第8実施例のメタノールセンサ505Cに第7実施例として説明した図15に示す温度調節機構560を設けるのが好ましい。

【0164】また、第8実施例のメタノール濃度測定装置501Cでは、第6実施例のメタノール濃度測定装置501と同様に、メタノールの検出および一酸化炭素の検出において、電子制御ユニット540Cで電圧計532により検出される電位差を、予めROM544に記憶しているマップ（図13または図2に示すグラフ）を参照して被検出ガス中のメタノールまたは一酸化炭素の濃度を求め、この濃度を出力処理回路549Cから出力する構成に代えて、電圧計532により検出される電位差をメタノール検出用に設定された所定の電位差または一酸化炭素検出用に設定された所定の電位差と比較し、検出された電位差がこの所定の電位差より小さいときに被検出ガスにメタノールが所定濃度以上または一酸化炭素が所定濃度以上含まれるとして所定の信号を出力する構成、例えば、電子制御ユニット540CにおけるROM544Cに予めメタノール検出用の所定値と一酸化炭素検出用の所定値とを記憶しておき、リレー572のオンオフに応じて定まる所定値と電圧計532により検出される電位差とを比較し、電位差が所定値より大きいときにはLレベルの信号を、電位差が所定値より小さいときにはHレベルの信号を出力処理回路549Cから出力する構成や、電子制御ユニット540Cに代えて図14に

示す判定回路 550 をメタノール検出用と一酸化炭素検出用とに 2 つ備え、各々の判定回路における基準電位を、各々の電位差の特性に応じて定める構成としてもよい。

【0165】次に本発明の第 9 の実施例のメタノール濃度測定装置 601 について説明する。図 17 は、第 9 実施例のメタノール濃度測定装置 601 が備えるメタノールセンサ 605 の構成の概略を示す説明図である。第 9 実施例のメタノールセンサ 605 は、第 2 実施例の一酸化炭素センサ 101 と構成の主要部が同一のものである。したがって、第 9 実施例のメタノールセンサ 605 の構成のうち第 2 実施例の一酸化炭素センサ 101 と同一の構成については、同一の符号を付し、その説明は省略する。

【0166】図 17 に示すように、このメタノールセンサ 605 は、ホルダ 20、22 に設けられた検出端子 20T、22T に電気的に接続され、電極 12、14 間の電位差（起電力）を検出する電圧計 632 を備えている。なお、電極 12 側のホルダ 20 の検出端子 120T はマイナス極、大気に連通する電極 14 側のホルダ 22 の検出端子 150T はプラス極となるように電圧計 632 が接続されている。この構成は、第 6 実施例のメタノールセンサ 505 の電圧計 532 と同じものであり、電圧計 632 により、電極 112、114 間に生じる開放端子電圧 OCV を検出する。

【0167】かかる構成の第 9 実施例のメタノールセンサ 605 によれば、被検出ガスの圧力が異常上昇した場合に、第 2 実施例の一酸化炭素センサ 101 と同様に、その圧力を大気側に逃してガスの圧力の異常上昇を防止することができる。もとより、第 6 実施例と同様に、電極 112、114 間に発生した開放端子電圧 OCV を電圧計 632 により検出することにより、被検出ガス中のメタノールを高濃度で検出することができる。

【0168】また、第 9 実施例のメタノール濃度測定装置 601 では、第 2 実施例と同様に、電圧計 132 で測定した電圧が 0 [V] となるときを検知し、その 0

[V] となったときに、ガス圧を大気側に逃がす安全弁の機能が働いているものと判断する構成としてもよい。

【0169】さらに、第 9 実施例のメタノール濃度測定装置 101 において、下ホルダ 120 の検出端子 120T と第 3 のホルダ 150 の検出端子 150T との間のインピーダンスを測定し、インピーダンスが無限大になったときに、安全弁の機能が働いているものと判断し、安全弁動作の信号を制御系統に出す構成としてもよい。

【0170】次に、本発明の第 10 の実施例であるメタノール濃度測定装置 701 について説明する。図 18 は、第 10 実施例のメタノール濃度測定装置 701 を備える燃料電池発電システム 700 の構成の概略を例示するブロック図である。図示するように、この燃料電池発電システム 700 は、電気を発生する固体高分子型の燃

料電池スタック 710 と、メタノールタンク 712 に貯留されたメタノールと水タンク 714 に貯留された水とから水素リッチガスを製造する改質器 716 と、改質器 716 で製造された水素リッチガスを燃料ガスとして燃料電池スタック 710 に送る燃料ガス供給通路 718 と、燃料電池スタック 710 から排出されたガスを外部に送る燃料ガス排出通路 720 と、燃料電池スタック 710 の出力端子 711a、711b 間の電位差を測定する電圧計 724 と、燃料電池スタック 710 の出力端子 711a、711b とこの燃料電池発電システム 700 からの出力を受けて駆動する図示しない駆動機器とを接続する導電ライン 722 に介挿された遮断機構 726 と、燃料ガス供給通路 718 の途中に設けられた一酸化炭素センサ 719 とを備える。

【0171】燃料電池スタック 710 は、第 3 実施例の燃料電池発電システム 200 に設けられた燃料電池スタック 210 と同一の構造を備える。即ち、燃料電池スタック 710 は、燃料電池スタック 210 と同様に、図 7 に示すように、セパレータ 244、アノード 242、電解質膜 241、カソード 243、セパレータ 245 からなる単一セルの構成を複数組積層して、その外側に集電極 246、247 を配置した構成をしている。なお、この集電極 246、247 に出力端子 711a、711b が取り付けられている。

【0172】図 18 に戻り、燃料ガス供給通路 718 は、改質器 716 と燃料電池スタック 710 のアノード側ガス入口 710a とを繋ぐものであり、実際は、アノード側ガス入口 710a は、図示しないマニホールドに接続されており、このマニホールドを介して燃料電池スタック 710 の燃料ガス側の複数の流路溝 244p（図 7）に分岐接続されている。一方、燃料電池スタック 210 のアノード側ガス出口 210b は、図示しないマニホールドに接続されており、このマニホールドを介して燃料電池スタック 210 の複数の流路溝 244p（燃料ガス供給通路 218 とは反対側から接続）に分岐接続されている。

【0173】改質器 716 は、第 3 実施例の燃料電池発電システム 200 に設けられた改質器 716 と同様に、改質部 716a、シフト反応部 716b および部分酸化反応部 716c とから構成されており、各部 716a～716c は、電子制御ユニット 730 と接続されている。

【0174】遮断機構 726 は、リレー 727 とリレー 727 の接点 728 とから構成されている。リレー 727 の接点 728 は、リレー 727 がオフのときに閉となり、出力端子 711a、711b と駆動機器とを接続し、燃料電池スタック 710 からの出力を駆動機器に伝え、リレー 727 がオンのときに開となり、出力端子 711a、711b と駆動機器との接続を遮断する。なお、遮断機構 726 のリレー 727 は、導電ラインによ

り電子制御ユニット730に接続されており、電子制御ユニット730から駆動信号により駆動する。

【0175】電子制御ユニット730は、第3実施例の燃料電池発電システム200に設けられた電子制御ユニット230と同一の構造を備える。即ち、電子制御ユニット730は、CPU732、ROM734、RAM736および入出力ポート238等を備える。

【0176】メタノール濃度測定装置701は、燃料電池スタック710と、電圧計724と、遮断機構726と、電子制御ユニット730とにより構成される。第6実施例ないし第9実施例で説明したように、本発明におけるメタノールセンサの基本的な構成は、固体高分子型燃料電池のスタック構造と同一の構成であるから、燃料電池スタック710をメタノールセンサとして用い、燃料ガス中のメタノールを検出することができる。以下に燃料電池スタック710をメタノールセンサとして用い、燃料ガス中のメタノールを検出する様子について図19に基づき説明する。なお、図18ではアノード側ガス系統のみを記載し、カソード側ガス系統の記載は省略してある。

【0177】図19は、電子制御ユニット730のCPU732により実行されるメタノール検出ルーチンを例示するフローチャートである。このルーチンは、例えば、他の処理ルーチンのサブルーチンとして、あるいは所定時間毎（例えば100msec毎）に実行される。

【0178】本ルーチンが実行されると、CPU732は、まず、遮断機構726のリレー727をオンとする駆動信号を入出力ポート738を介して出力し、リレー727の接点728を開き、燃料電池スタック710の出力端子711a、711bと駆動機器とを遮断する（ステップS800）。次に、無負荷状態の燃料電池スタック710の出力端子711a、711b間の電位差（開放端子電圧OCV）を電圧計724からの信号として入出力ポート738を介して読み込む（ステップS810）。続いて、リレー727をオフとする駆動信号を出力し、リレー727の接点728を閉じ、燃料電池スタック710の出力端子711a、711bと駆動機器とを接続する（ステップS820）。そして、予めROM734に記憶した燃料ガス中のメタノール濃度と電圧計724により検出される開放端子電圧OCVとの関係を示したマップ（例えば図13に示したマップ）を参照して、燃料ガス中のメタノール濃度を演算して（ステップS830）、本ルーチンを終了する。

【0179】ここで、ステップS800からS820では、燃料電池スタック710の出力端子711a、711bと駆動機器とが遮断されるが、その時間は燃料電池スタック710の特性や電圧計724の特性によって異なるが数msecないし10数msec程度であり、駆動機器の応答性が遅いことから、短時間の一時的な遮断が生じても、駆動機器は影響を受けずに駆動し続けるこ

とができる。

【0180】こうして検出された燃料ガス中のメタノール濃度は、一酸化炭素センサ719により検出される燃料ガス中の一酸化炭素濃度と共に改質器716の運転制御に用いられる。この運転制御については、詳述しないが、例えば、燃料ガス中のメタノール濃度が所定値（例えば1%）以上のときには、燃料ガス中のメタノールを低減する制御、例えば改質部716aの温度を高めてメタノールの反応性を高める制御等を行ない、燃料ガス中の一酸化炭素濃度が所定値（例えば10ppm）以上のときには、燃料ガス中の一酸化炭素濃度を低減する制御、例えば部分酸化反応部716cへの空気の導入量を増加する制御等を行なう。

【0181】以上説明した第10実施例のメタノール濃度測定装置701によれば、燃料電池システム700が通常備えるハード的な構成に何等新たな構成を加えることなく被検出ガスである燃料ガス中のメタノールを高精度に検出することができる。したがって、新たにメタノール濃度測定装置を設置しなくてもよいので、燃料電池システム700をコンパクトにすることができる。また、検出したメタノール濃度と一酸化炭素濃度を用いて改質器716をより効率よく運転制御することができる。

【0182】前述した第6ないし第10実施例では、メタノールを検出するメタノール濃度測定装置について説明してきたが、これら実施例とほぼ同一の構成で、メタノールを含めた特定種類の有機化合物を検出する検出装置を構成することができる。メタノールを改質原料として生成した水素リッチガスから検出される可能性がある有機化合物は、メタノールだけであるが、石油等を改質原料として生成した水素リッチガスからは、メタノール以外の有機化合物が検出される可能性がある。要は、電解質膜を透過可能なこと、電解質膜を透過して酸素極側の電極で酸化反応を起こすこと、電解質膜に変質、溶解といったダメージを与えないことの3条件を満足する物質は、第6ないし第10実施例とほぼ同一の構成で検出することが可能となる。

【0183】上記第6ないし第10実施例とほぼ同一の構成で検出可能な有機化合物は、下記のものがある。

アルコール類：メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、オクタノール、ベンジルアルコール

ケトン類：アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン

アミン類：プロピルアミン

エステル類：メチルアセテート

エーテル類：ジエチルエーテル

グリセロール類：エチレングリコール、エチレングリコール・エチルエーテル、プロピレングリコール、グリセ

ロール

【0184】なお、上記有機化合物を検出する場合、第6ないし第10実施例において、水素ガスを含有する被検出ガス中の有機化合物の濃度と電圧計532（あるいは632）により検出される開放端子電圧OCVとの関係を示したマップを予め用意し、このマップを参照して開放端子電圧OCVから有機化合物を検出する構成とすればよい。かかる構成により、水素ガスを含有する被検出ガス中の有機化合物の濃度を検出することができる。

【0185】なお、第6ないし第10実施例は、有機化合物センサではなく、低級アルコール検出装置としても使用することができる。低級アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノールがある。これら物質は、第6ないし第10実施例とほぼ同一の構成で検出することができる。この場合、水素ガスを含有する被検出ガス中の低級アルコールの濃度と電圧計532（あるいは632）により検出される開放端子電圧OCVとの関係を示したマップを予め用意し、このマップを参照して開放端子電圧OCVから低級アルコールの濃度を求める構成とすればよい。

【0186】以上本発明の実施例について説明したが、本発明はこうした実施例に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において、種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例としての一酸化炭素センサ1の縦断面図である。

【図2】被検出ガス中の一酸化炭素濃度と電圧計32により検出される電位差との関係の一例を示したグラフである。

【図3】本発明の第2実施例としての一酸化炭素センサ101の縦断面図である。

【図4】一酸化炭素センサ101に備えられる上ホルダ122の斜視図である。

【図5】異常状態時におけるガスの流れを示すセンサ内部の拡大断面図である。

【図6】本発明の第3実施例としての燃料電池発電システム200の構成の概略を示すブロック図である。

【図7】燃料電池スタック210のセル構造を示す構造図である。

【図8】電子制御ユニット230のCPU232により実行される制御ルーチンを示すフローチャートである。

【図9】一酸化炭素センサ1の温度と電位差との関係を示すグラフである。

【図10】本発明の第4実施例としての一酸化炭素センサ301の縦断面図である。

【図11】本発明の第6実施例としてのメタノールセンサを備えたメタノール濃度測定装置501の構成の概略を示す説明図である。

【図12】被検出ガス中のメタノールの濃度と両電極間

に生じる開放端子電圧OCVとの関係を例示するグラフである。

【図13】被検出ガス中のメタノール濃度と電圧計532により検出される開放端子電圧OCVとの関係の一例を示したグラフである。

【図14】第1実施例の変形例が備える判定回路550の構成を例示した回路図である。

【図15】本発明の第7実施例のメタノール濃度測定装置が備えるメタノールセンサ505Bの構成の概略を例示する説明図である。

【図16】本発明の第8実施例のメタノール濃度測定装置501Cの構成の概略を例示する説明図である。

【図17】本発明の第9実施例のメタノール濃度測定装置601が備えるメタノールセンサ605の構成の概略を示す説明図である。

【図18】第10実施例のメタノール濃度測定装置701を備える燃料電池発電システム700の構成の概略を例示するブロック図である。

【図19】電子制御ユニット730のCPU732により実行されるメタノール検出ルーチンを例示するフローチャートである。

【図20】従来の定電位電解式の一酸化炭素センサの概略構成図である。

#### 【符号の説明】

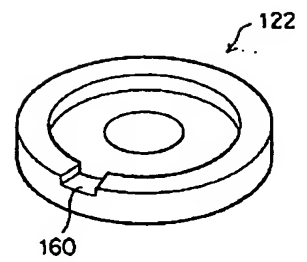
- 1…一酸化炭素センサ
- 10…電解質膜
- 12, 14…電極
- 16, 18…金属板
- 20, 22…ホルダ
- 20T, 22T…検出端子
- 20a, 22a…フランジ
- 20b, 22b…ネジ
- 24…絶縁性部材
- 24a, 24b…ネジ
- 26…Oリング
- 28…ガス流入通路
- 30…電気回路
- 32…電圧計
- 34…抵抗器
- 40…燃料ガス通路
- 40a…分岐口
- 62…加熱ヒータ
- 101…メタノール濃度測定装置
- 101…一酸化炭素センサ
- 110…電解質膜
- 112, 114…電極
- 116, 118…金属板
- 120, 122…ホルダ
- 120T, 150T…検出端子
- 122…ホルダ



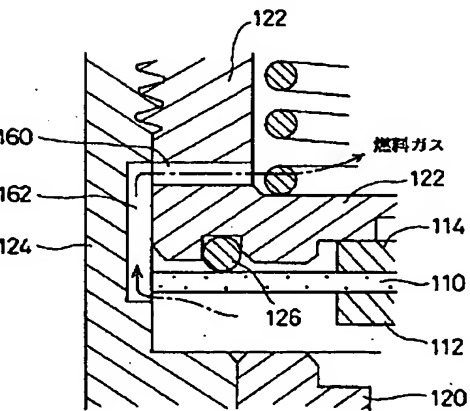
- 124…絶縁性部材
- 124c…ネジ
- 126…オリング
- 130…電気回路
- 132…電圧計
- 134…抵抗器
- 150…第3のホルダ
- 150a…ネジ
- 150b…フランジ
- 152…スプリング
- 160…切欠き溝
- 162…縦溝
- 200…燃料電池発電システム
- 210…燃料電池スタック
- 210a…アノード側ガス入口
- 210b…アノード側ガス出口
- 212…メタノールタンク
- 214…水タンク
- 216…改質器
- 216a…改質部
- 216b…シフト反応部
- 216c…部分酸化反応部
- 218…燃料ガス供給通路
- 220…燃料ガス排出通路
- 230…電子制御ユニット
- 232…CPU
- 234…ROM
- 236…RAM
- 238…入出力ポート
- 241…電解質膜
- 242…アノード
- 243…カソード
- 244, 245…セパレータ
- 244p…流路溝
- 245p…流路溝
- 246, 247…集電極
- 301…一酸化炭素センサ
- 303…加熱ヒータ
- 305…二次電池
- 307…スイッチ
- 501, 501B, 501C…メタノール濃度測定装置
- 505, 505B, 505C…メタノールセンサ
- 532…電圧計
- 540, 540C…電子制御ユニット
- 542, 542C…CPU
- 544, 544C…ROM
- 546, 546C…RAM
- 548, 548C…入力処理回路
- 549, 549C…出力処理回路
- 550…判定回路
- 552…コンパレータ
- 554…電源
- 556, 558…抵抗器
- 560…温度調節機構
- 10 562…加熱ヒータ
- 563…調節回路
- 564…電源
- 566…スイッチ
- 570…一酸化炭素検出切換機構
- 572…リレー
- 574…接点
- 576…抵抗器
- 601…メタノール濃度測定装置
- 605…メタノールセンサ
- 20 632…電圧計
- 700…燃料電池発電システム
- 701…メタノール濃度測定装置
- 710…燃料電池スタック
- 710a…アノード側ガス入口
- 711a, 711b…出力端子
- 712…メタノールタンク
- 714…水タンク
- 716…改質器
- 716a…改質部
- 30 716b…シフト反応部
- 716c…部分酸化反応部
- 718…燃料ガス供給通路
- 719…一酸化炭素センサ
- 720…燃料ガス排出通路
- 722…導電ライン
- 724…電圧計
- 726…遮断機構
- 727…リレー
- 728…接点
- 40 730…電子制御ユニット
- 732…CPU
- 734…ROM
- 736…RAM
- 738…入出力ポート
- OCV…開放端子電圧



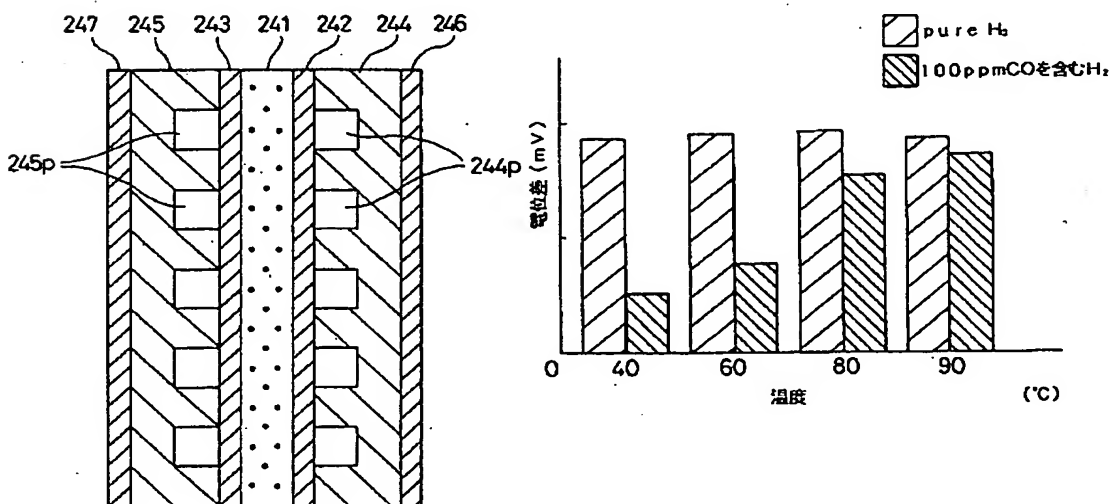
【図 4】



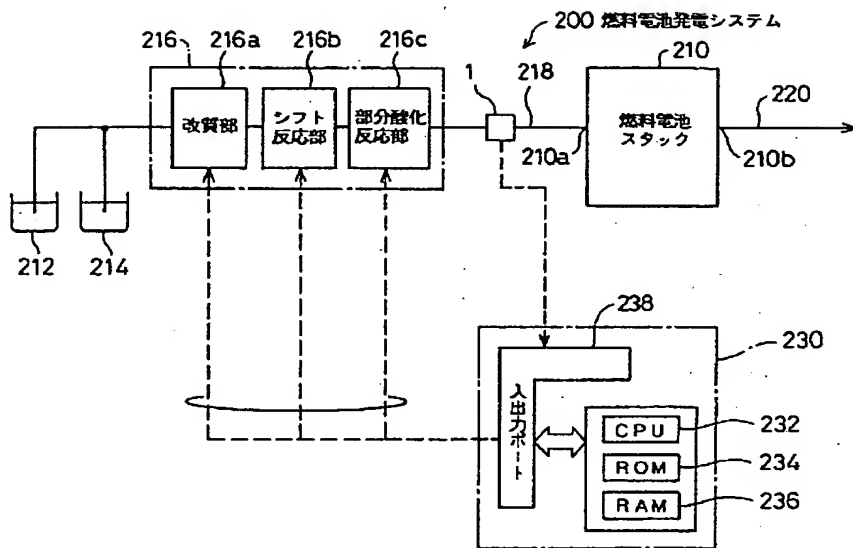
【図 5】



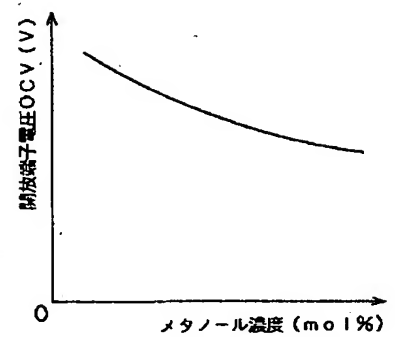
【图 9】



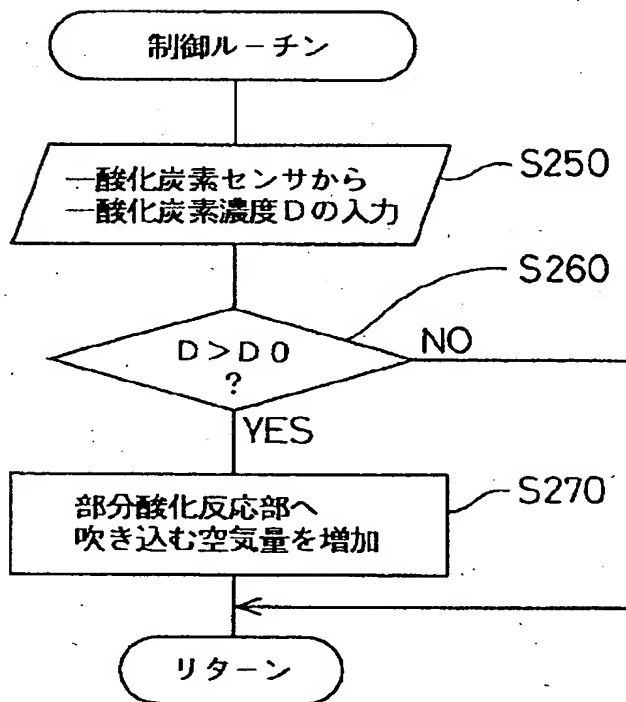
【図6】



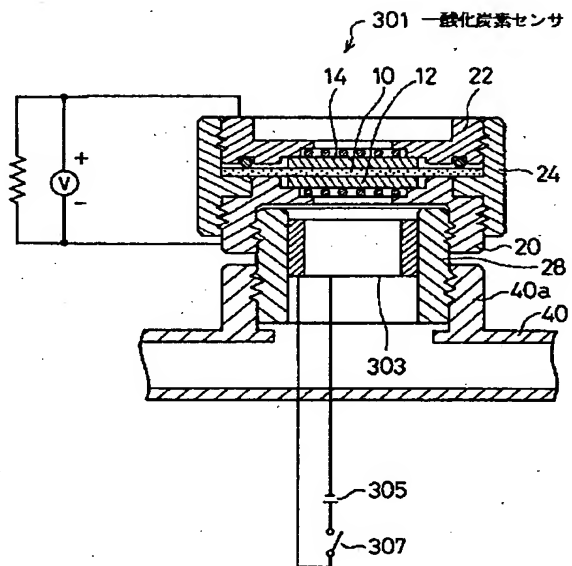
【図13】



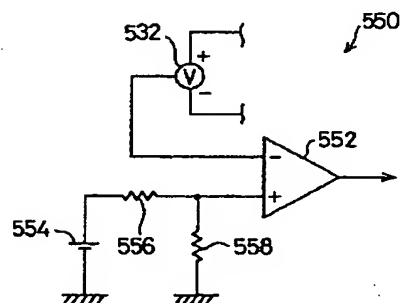
【図8】



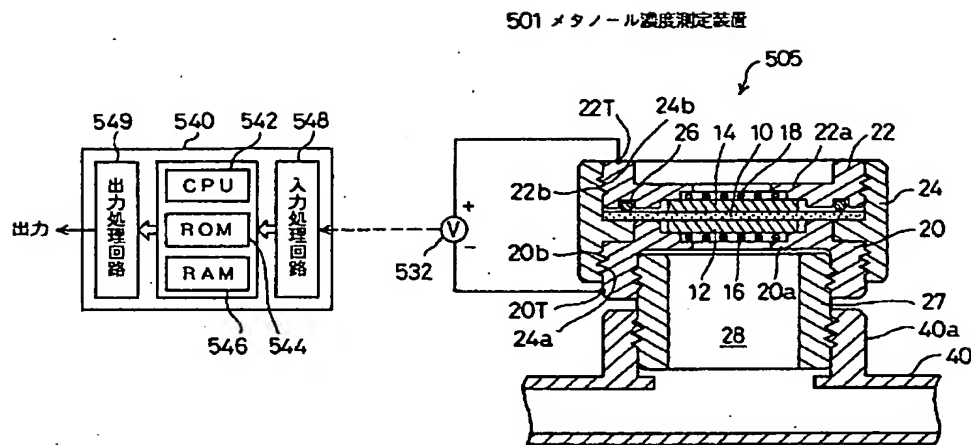
【図10】



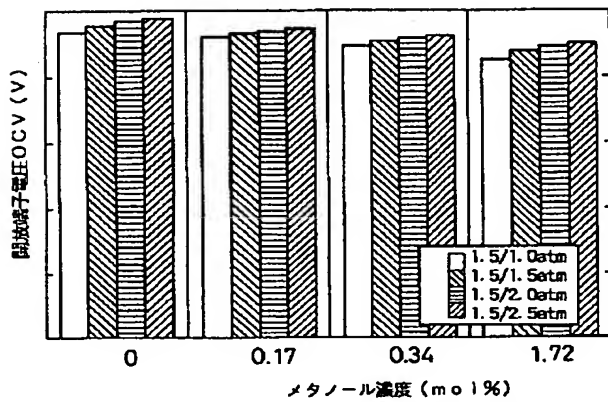
【図14】



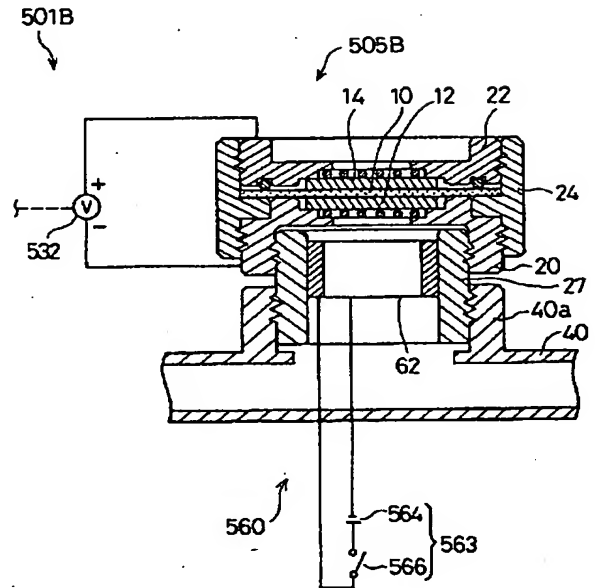
【図 1 1】



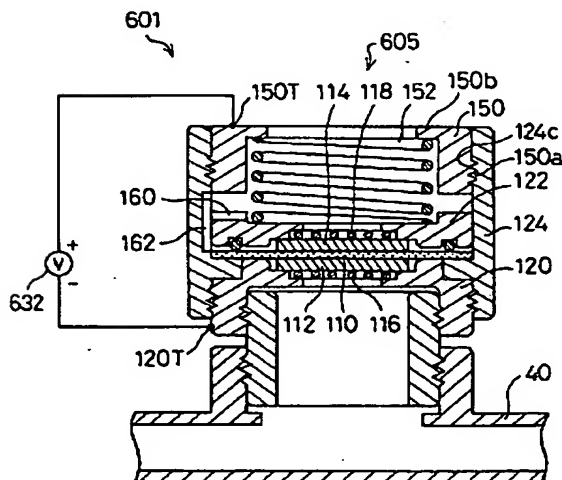
【図 1 2】



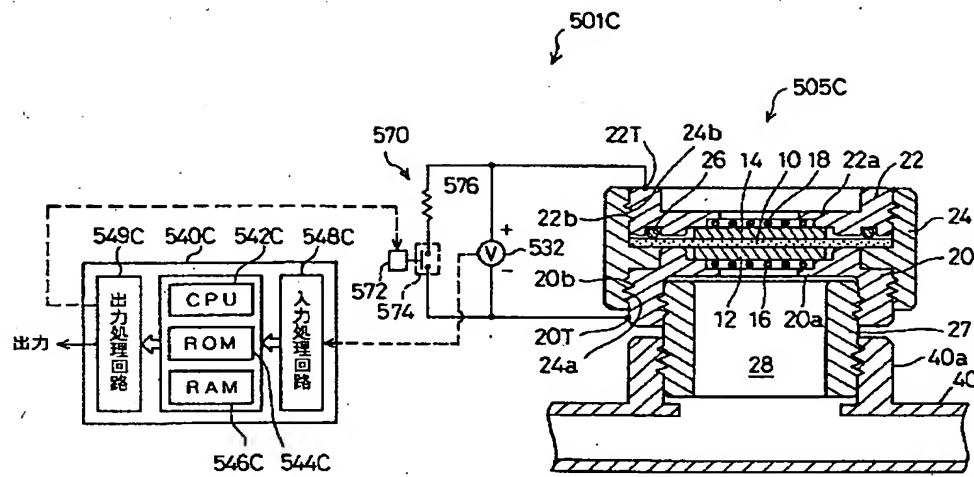
【図 1 5】



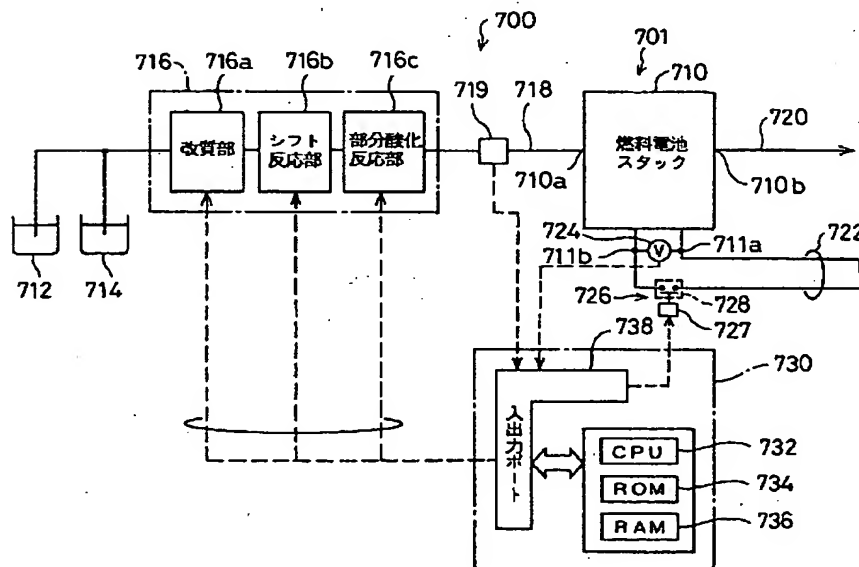
【図 1 7】



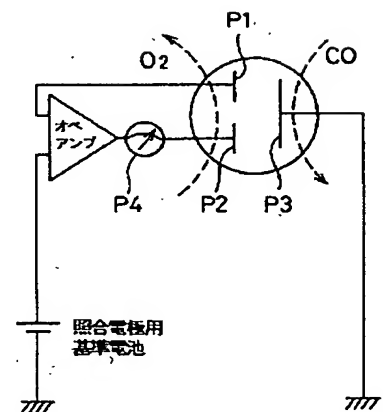
【図16】



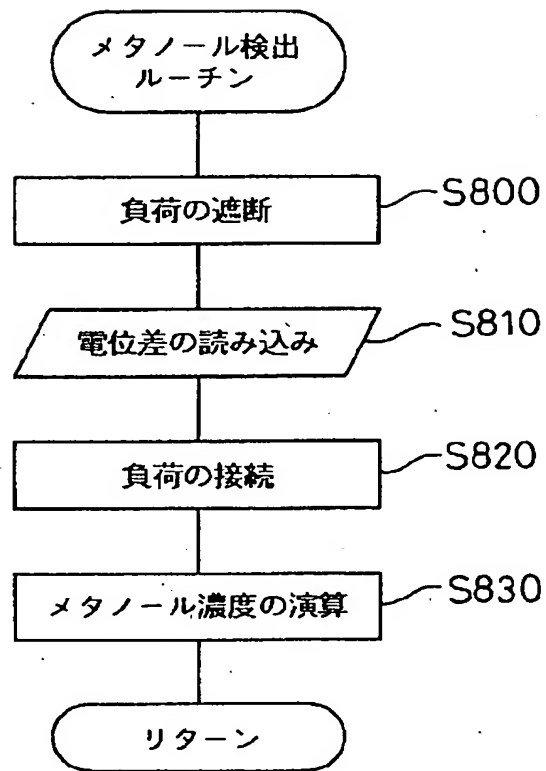
【図18】



【図20】



【図 19】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**